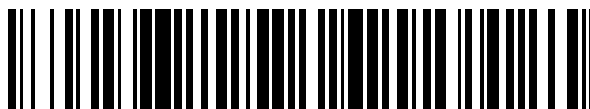


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 326**

51 Int. Cl.:

B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)
C07H 1/00 (2006.01)
C07H 7/02 (2006.01)
C07H 7/033 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2015** **PCT/NL2015/050703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016** **WO16056907**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2015** **E 15817590 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 3204155**

54 Título: **Oxidación de ácidos urónicos a ácidos aldáricos**

30 Prioridad:

06.10.2014 EP 14187763

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2020

73 Titular/es:

COÖPERATIE KONINKLIJKE COSUN U.A.
(100.0%)
Van de Reijtstraat 15
4814 NE Breda, NL

72 Inventor/es:

VAN ES, DANIËL STEPHAN;
PAZHAVELIKKAKATH PURUSHOTHAMAN,
RAJEESH KUMAR;
FRISSEN, AUGUSTINUS EMMANUEL;
VAN HAVEREN, JACOBUS y
VAN DER KLIS, FRITS

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 748 326 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

Oxidación de ácidos urónicos a ácidos aldáricos

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la síntesis de ácidos aldáricos y derivados de estos, a partir de ácidos urónicos en circunstancias libres de bases. Además, la invención se refiere a un método para producir ácido galactárico a partir de pulpa de remolacha azucarera.

10

Antecedentes de la invención

Los ácidos aldáricos son un grupo de azúcares ácidos, donde los grupos terminales hidroxilo o aldehído de los azúcares se han reemplazado por ácidos carboxílicos terminales. Estos ácidos se caracterizan por la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_n\text{COOH}$, donde la n es un número entero de 1 a 5. Estos ácidos dicarboxílicos, debido a sus funcionalidades combinadas, son productos químicos interesantes. Por ejemplo, como agentes secuestrantes, inhibidores de la corrosión o monómeros para fabricar polímeros hechos sobre la base de ácidos dicarboxílicos, tales como poliésteres o poliamidas. Los ácidos aldáricos preferidos son aquellos en donde n es un número entero de 3 a 5. Los ácidos aldáricos de particular interés son aquellos derivados de azúcares C5 y C6, como el ácido xilárico, ácido glucárico, ácido manárico, ácido gulárico y ácido idárico. Un ácido aldárico de particular interés es el ácido galactárico, el ácido aldárico que corresponde al azúcar galactosa. Las aplicaciones del ácido galactárico varían desde agentes secuestrantes (Kohn y otros, Collect. Czech. Chem. Commun. 1986, 1150) hasta bloques de construcción para polímeros (por ejemplo, Moore y Bunting Polym. Sci. Technol., Adv. Polym. Synth., 51). Otros ácidos aldáricos de particular interés son el ácido glucárico, el ácido manárico y el ácido gulárico, ácidos aldáricos que pueden obtenerse de la fracción de carbohidratos de las fuentes de biomasa, lo que incluye las pectinas y una variedad de diferentes algas marinas.

25

En el documento WO 2013/151428 se describe un método para producir ácidos aldáricos mediante la oxidación del ácido urónico correspondiente, en donde un material de partida que comprende el ácido urónico se somete a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado y en presencia de una base. Un aspecto interesante de este método, es que permite desbloquear el potencial químico presente en forma de ácidos urónicos en las corrientes hemicelulósicas, que se obtienen típicamente de las biorrefinerías.

30

Las biorrefinerías sirven para llevar a cabo el procesamiento sostenible de la biomasa hacia un espectro de productos biobasados y bioenergía comercializables. Una biorrefinería es una instalación que puede procesar la biomasa hacia múltiples productos mediante el uso de una serie de tecnologías de procesamiento. En general, la biomasa proveniente de las plantas resultará en corrientes basadas en lignina, celulosa y hemicelulosa, respectivamente. Las hemicelulosas pueden extraerse de la biomasa, por ejemplo, mediante tratamiento con agua a presión caliente. Esto resulta en la formación de azúcares oligoméricos y monoméricos solubles en agua y sus productos de deshidratación tales como furfural e hidroximetilfurfural. Otra fuente de hemicelulosas se encuentra en la industria agroalimentaria. Si bien las hemicelulosas, en teoría, son una fuente de una amplia variedad de productos químicos útiles, se desea encontrar métodos para hacer un mejor uso de este potencial, al proporcionar procesos económicamente atractivos para obtener dichos productos químicos a partir de ellas. Una materia prima hemicelulósica particularmente interesante de la industria agroalimentaria comprende la pulpa de remolacha azucarera, un subproducto de la industria de la remolacha azucarera. La pulpa de remolacha azucarera posee un alto contenido de sustancias pécticas, y se compone de arabinosa y ácido galacturónico como los monómeros principales. Otras fuentes de pectinas son todo tipo de frutas diferentes, lo que incluye, por ejemplo, manzanas, zanahorias, cerezas y cítricos, especialmente las cáscaras de los cítricos. Otra fuente potencial de ácidos urónicos la constituye los alginatos. Una gran variedad de algas, lo que incluye algas rojas y marrones como *Laminaria digitata*, *Saccharina latissima* y *Ulva lactuca* contienen grandes cantidades de alginatos compuestos de ácido manurónico y ácido gulurónico como los monómeros constituyentes; después de la hidrólisis de los alginatos, dichos monómeros pueden usarse como materia prima para la producción de ácidos aldáricos.

40

45

50

Si bien el proceso descrito en la referencia mencionada anteriormente es muy adecuado, se desearía poder convertir los ácidos urónicos en circunstancias ácidas, en lugar de en circunstancias básicas. Esto generaría una ventaja sustancial, ya que la corriente de materias primas por naturaleza es de neutral a ácida, de modo que podría prescindirse de la adición de grandes cantidades de bases. Además, los productos finales deseados, a saber, los ácidos aldáricos, solo pueden aislarse como un ácido libre mediante el ajuste finalmente del pH a ácido. Por lo tanto, un proceso en el cual la conversión oxidativa completa se llevaría a cabo en condiciones ácidas, evitaría el uso tanto de una base adicional como la generación de una cantidad relativamente grande de sales como un subproducto de la acidificación final del producto de reacción, para aislar el ácido aldárico libre.

55

60

Resumen de la invención

Para abordar uno o más de los deseos anteriores, la invención, en un aspecto, proporciona un proceso para la preparación de un ácido aldárico mediante la oxidación del ácido urónico correspondiente, en donde un material de partida que comprende el ácido urónico se somete a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado a un pH inferior a 7, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.

65

En otro aspecto, la invención presenta el uso de un ácido urónico como material de partida para la producción del ácido aldárico correspondiente, en donde el ácido urónico se somete a oxígeno bajo la influencia de un catalizador monometálico o bimetálico de oro soportado, a un pH inferior a 7, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.

Descripción detallada de la invención

En un sentido amplio, la invención se basa en el hallazgo inesperado de que, al poner en uso el potencial químico versátil disponible de los ácidos urónicos biobasados por oxidación catalítica, no es necesario crear condiciones básicas. Estos ácidos urónicos biobasados están disponibles en, por ejemplo, corrientes de desechos o algas marinas hemiselulósicas y ricas en pectina.

Para esto, los inventores identificaron sensatamente catalizadores de oro soportados para catalizar la oxidación, a la vez que llevan a cabo la oxidación a un pH neutro a ácido. El catalizador de oro puede ser un catalizador monometálico o bimetálico de oro. En el primer caso, el oro es el único metal catalíticamente activo presente. En el último caso, el oro está presente junto con un metal del grupo de metales del platino, a saber, seleccionado del grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, iridio y osmio. En ellos, la relación molar del oro con respecto al otro metal varía generalmente de 9,5:0,5 a 2:8. A lo largo de esta descripción, el término "catalizador de oro" se usa para referirse al catalizador monometálico o bimetálico de oro mencionado anteriormente, y se prefieren los catalizadores monometálicos de oro.

El material de partida para la oxidación catalítica de la invención puede ser el ácido urónico mismo. Los ácidos urónicos preferidos incluyen: ácido galacturónico, ácido glucurónico, ácido manurónico, ácido idurónico, ácido gulurónico y, con la máxima preferencia, el ácido galacturónico. La invención proporciona una oxidación catalítica eficiente y altamente selectiva del ácido urónico al ácido aldárico correspondiente, por ejemplo, del ácido galacturónico al ácido galactárico. Para este propósito, se usan catalizadores de oro soportados. Dicho catalizador comprende el soporte de un óxido metálico, por ejemplo, TiO_2 o Al_2O_3 , u otros materiales habituales en la técnica de proporcionar catalizadores soportados para la catálisis heterogénea.

El soporte de óxido metálico es generalmente un soporte de catalizador hecho de al menos un óxido de un grupo principal o metal de transición o metaloide, lo que incluye compuestos que comprenden más de un metal y/o metaloide. En relación con esto, se da preferencia a los óxidos de metales o metaloides del grupo principal 2 de la Tabla Periódica, tales como MgO , CaO o BaO , óxidos de metales o metaloides del grupo principal 3 de la Tabla Periódica, tales como Al_2O_3 u óxidos lantanoides u óxidos de metales o metaloides del grupo principal 4 (IVA o IVB) de la Tabla Periódica, tales como TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 o SiO_2 . Además, puede emplearse Fe_2O_3 . Los compuestos que tienen más de un metal y/o metaloide son preferentemente silicatos, especialmente, aluminosilicatos. El oro comprende oro metálico, dispersado sobre el soporte, preferentemente, como nanopartículas.

Como alternativa para los soportes de óxido metálico, el oro puede soportarse sobre soportes de carbono, por ejemplo, carbones activados, negros de carbón, grafitos, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, etcétera.

El soporte comprenderá generalmente, en porcentajes en peso con relación al soporte, de 0,1 % al 5 % de oro. En una modalidad interesante, los porcentajes son del 0,5 % al 1,5 %. En otra modalidad interesante, los porcentajes son del 2 % al 4 %. El catalizador de oro soportado en óxido metálico se emplea, preferentemente, en forma de polvo o gránulos.

Las nanopartículas de oro tienen generalmente un diámetro inferior a 10 nm, preferentemente, inferior a 6 nm y, con la máxima preferencia, de 1 a 3 nm. Los catalizadores de oro soportados en óxido metálico usados de acuerdo con la invención pueden prepararse, es decir, el oro puede depositarse en forma de nanopartículas sobre los materiales de soporte de óxido metálico, por ejemplo, al emplear métodos de precipitación donde el oro se deposita en forma de precursores de oro oxidicos/hidroxicos por precipitación sobre el soporte de óxido metálico, o se precipita junto con un precursor del soporte de óxido metálico. El oro puede introducirse, además, en la síntesis sol-gel del soporte, por ejemplo, de un óxido de metal térreo o un óxido de metal de transición. Además, se conoce la impregnación con soluciones de oro y la aplicación de coloides de oro a soportes mediante el uso de diversos polímeros como estabilizadores coloidales. Los métodos adecuados para preparar catalizadores de oro soportados en óxido metálico incluyen, por ejemplo, métodos de precipitación, métodos de deposición-precipitación y métodos para la deposición química a partir de la fase gaseosa (métodos CVD) y se describen, entre otros, en Prati y Martra, *Gold Bulletin*, 32(3) (1999), 96-101; Wolf y Schuth, *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002), 1-13, y Berndt y otros, *Applied Catalysis A: General*, 6442 (2003), 1-11.

El ácido urónico se somete a oxígeno para afectar la oxidación. Si bien el oxígeno puede estar en forma de aire, se prefiere que la oxidación catalítica se lleve a cabo bajo la influencia de una corriente de gas que contiene oxígeno que comprende al menos 40 % de oxígeno, preferentemente, al menos 60 % de oxígeno. Con mayor preferencia, la corriente de gas que contiene oxígeno es oxígeno que tiene una pureza de 90 %-100 %. Una ventaja de la invención es que, además, funciona bien con el relativamente barato aire comprimido.

La oxidación puede llevarse a cabo en condiciones relativamente suaves. Las temperaturas varían de 30 °C a 100 °C (303 K-373 K), preferentemente, de 30 °C a 80 °C, con mayor preferencia, de 40 °C a 70 °C y, con la máxima preferencia, de 50 °C a 60 °C.

La oxidación se lleva a cabo durante un período de tiempo adecuado, generalmente más de 0,5 horas y menos de 48 horas. En una modalidad interesante, el tiempo es de 6-30 horas, preferentemente, de 18-24 horas. En otra modalidad interesante, el tiempo es de 36 a 48 horas.

El pH durante la oxidación es inferior a 7, generalmente, superior a 0. Aunque es concebible un ajuste del pH dentro de este intervalo, se prefiere que el proceso se lleve a cabo en ausencia de una base. Preferentemente, el pH es de 0,5 a 6,5, con mayor preferencia, 1-6 y, con la máxima preferencia, 1-4. En una modalidad particularmente interesante, el pH no se afecta por la adición de un ácido o una base, sino que es el pH que se produce naturalmente durante la reacción. Por lo tanto, el pH viene dado por el pH natural del sustrato (es decir, el ácido urónico) y, cada vez más a medida que avanza la reacción, por el pH natural del ácido aldárico formado. Un intervalo típico para el pH en este evento es de 2 a 3,5. Una ventaja clara, y un hallazgo sorprendente, es por lo tanto que la reacción puede llevarse a cabo sin ninguna medida de ajuste de pH. En otra modalidad interesante, el sustrato es un hidrolizado de pectina o alginato obtenido por pretratamiento de hidrólisis enzimática. Esta corriente de producto contiene, además del ácido urónico, también otros compuestos ácidos tales como ácido fórmico, ácido acético y similares. Una ventaja es que la corriente de producto ácido obtenida de esta forma necesita significativamente menos procesamiento posterior aguas abajo. Un intervalo típico para el pH en este evento es de 1 a 3.

El método de la invención se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica, aunque pueden emplearse también otras presiones (intervalo 1-10 bar).

La invención se refiere, preferentemente, a un proceso para la preparación de ácido galactárico por la oxidación de ácido galacturónico mediante el uso del método descrito anteriormente mediante el uso de un catalizador de oro soportado. Preferentemente, el ácido galacturónico se aísla a partir de una corriente de residuos agrícolas que comprende hidrolizados de pectina.

A este respecto, la invención se refiere, además, a la oxidación catalítica de constituyentes de pectina (ácido galacturónico y arabinosa) a ácidos aldáricos (ácido galactárico) y ácidos aldónicos (ácido arabinónico) con oxígeno molecular o aire, mediante el uso de catalizadores de oro soportados, en condiciones de neutras a ácidas como se mencionó anteriormente.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo de una manera generalmente conocida por un experto en la técnica, en los reactores que pueden usarse normalmente para otros procesos de oxidación catalítica.

Los ácidos aldáricos producidos pueden procesarse posteriormente (separarse, purificarse) mediante el uso de técnicas generalmente conocidas en la técnica. Una ventaja de la invención es que no es necesario añadir ácido para aislar los productos finales deseados, a saber, ácidos aldáricos, como un ácido libre, lo que evita de esta forma, además, la formación de sales como subproductos.

En resumen, la invención proporciona la oxidación de ácidos urónicos, tales como el ácido galacturónico, a los ácidos aldáricos correspondientes, tales como los ácidos galactáricos. Se hace uso de un catalizador de oro soportado como se definió aquí anteriormente. La oxidación se produce con buena selectividad y rendimiento, en condiciones inesperadamente posibles de neutras a ácidas. Una fuente de ácidos galacturónicos son las pectinas, tales como a partir de la pulpa de remolacha azucarera.

En virtud del proceso de la invención, la invención abre el uso, y particularmente de una manera más económica o beneficiosa, de diversos materiales de partida biobasados para la producción de diversos productos químicos deseados.

De esta forma, en un aspecto, la invención incluye el uso de ácidos urónicos como material de partida para la producción de un ácido aldárico, en donde el ácido urónico se somete a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado, a un pH inferior a 7, preferentemente, en ausencia de una base. Los intervalos de pH preferidos se analizan anteriormente.

En otro aspecto, la invención incluye el uso de pulpa de remolacha azucarera o cítricos como material de partida para la oxidación del ácido galacturónico en ácido galactárico, o ácido glucurónico en ácido glucárico, al someter dichos materiales de partida a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado, a un pH inferior a 7, preferentemente, en ausencia de una base. Los intervalos de pH preferidos se analizan anteriormente.

En aún otro aspecto, la invención proporciona el uso de algas marinas como material de partida para la oxidación de ácido manurónico y ácido gulurónico en ácido manárico y ácido gulárico, al someter dicho material de partida a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado, en un pH inferior a 7, preferentemente, en ausencia de una base. Los intervalos de pH preferidos se analizan anteriormente.

La invención presenta, además, un uso novedoso para los catalizadores de oro soportados. En consecuencia, en este aspecto de la invención, se presenta el uso de un catalizador de oro soportado para la oxidación de un material de partida seleccionado del grupo que consiste en ácido urónico, hidrolizados de pectina, pulpa de remolacha azucarera, cítricos y algas marinas. En este uso, el material de partida se somete a oxígeno bajo la influencia de dicho catalizador de oro

soportado a un pH inferior a 7, preferentemente, en ausencia de una base. Los intervalos de pH preferidos se analizan anteriormente.

Preferentemente, los usos mencionados anteriormente de diversos materiales de partida, y el uso novedoso de catalizadores de oro soportados, se realizan al llevar a cabo la oxidación mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las modalidades descritas anteriormente en el presente documento.

La presente invención se ilustrará más adelante con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Los porcentajes se indican en peso.

Procedimiento general

La oxidación libre de bases del ácido galacturónico a ácido galactárico se realizó en una configuración de reactor por lotes de 75 ml (Sistema de Reactores Múltiples Parr Series 5000). Las reacciones se llevaron a cabo típicamente en agua a una temperatura de 333 K y una presión de oxígeno de 3 bar en condiciones libres de base. La entrada de ácido galacturónico con respecto al metal se ajustó a 448 mol/mol. En primer lugar, el reactor se cargó con ácido galacturónico (2 mmol) en 20 ml de agua desionizada. Posteriormente se añadió el catalizador y la autoclave se cerró, se purgó y finalmente se presurizó a 3 bar de oxígeno. El contenido del reactor se calentó bajo agitación mediante el uso de barras de agitación magnéticas (700 rpm).

Materiales

El Au/TiO₂ (1 % en peso), el Au/Al₂O₃ (1 % en peso) y el Au/ZnO (1,0 % en peso), todos con dimensiones de partículas de Au entre 2 y 3 nm, se suministraron por Strem-Autek. El Pt/C (1 % en peso) y el Rh/C (% en peso) se obtuvieron de Sigma-Aldrich. El Pd/C (1 % en peso) y el Pt/Al₂O₃ (1 % en peso) se obtuvieron de Alfa-Aesar. El Ru/Al₂O₃ (0,5 % en peso) y el Ru/C (5 % en peso) se obtuvieron de Strem Chemicals. El monohidrato de ácido D-(+)-galacturónico (≥97 %) y el ácido galactárico (97 %) se compraron de Sigma-Aldrich. El oxígeno (99,995 %) se obtuvo de Linde Gas Benelux B.V., Países Bajos. El TiO₂ (Evonik, P25, > 99,5 %), el γ-Al₂O₃ (Saint Gobain Norpro, área de superficie 254 m²/g), el ZnO (óxido de zinc AC45, Bruggemann Chemical Heilbronn) y el carbón activado (Norit, SX1G) se recibieron como regalo.

Análisis del producto por HPLC

Las concentraciones de ácido galacturónico se determinaron mediante análisis por HPLC después de separar el catalizador. Antes del análisis del ácido galactárico, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a 12 para asegurar la disolución completa seguida por la separación rápida del catalizador. En un análisis típico, se transfirieron 200 µl de la muestra a un vial de HPLC y se diluyeron hasta 500 µl con el eluyente (H₂SO₄ 3 mM). Se usó un volumen de inyección de 10 µl para cada análisis. Las muestras se analizaron en un instrumento de HPLC Waters equipado con una columna Alltech IOA-100 mantenida a 90 °C mediante el uso de H₂SO₄ (3 mM) en agua milli-Q como eluyente con una tasa de flujo de 0,4 ml/min. Los analitos se identificaron mediante el uso de un detector RI (índice de refracción) (Waters) por comparación con muestras auténticas. Las concentraciones se determinaron mediante el uso de curvas de calibración obtenidas mediante la inyección de soluciones estándar de concentraciones conocidas. La conversión y la selectividad de los componentes se calculan sobre la base de la masa de carbono.

Síntesis del catalizador

Au/C

El catalizador monometálico de oro sobre carbono se preparó mediante un método de inmovilización en sol descrito en la literatura (F. Porta y L. Prati, Journal of Catalysis, 2004, 224, 397-403; R.G. DiScipio, Analytical Biochemistry, 1996, 236, 168-170; L. Prati y G. Martra, Gold Bulletin, 1999, 32, 96-101). En un procedimiento típico, se disolvió HAuCl₄·3H₂O (0,071 mmol) en 300 ml de agua milli-Q que contiene polivinilalcohol (PVA, solución al 2 % en peso, 3,8 ml) como el agente protector. Posteriormente se añadió NaBH₄ (0,28 mmol en 3 ml de agua milli-Q) a la solución bajo agitación magnética vigorosa. El pH del coloide se ajustó a 2,3 mediante el uso de H₂SO₄ 0,2 M. A los 5 minutos de la generación del sol, se añadió el soporte de carbono (2 g) y se agitó vigorosamente durante 2 h. El catalizador se separó por filtración y se lavó exhaustivamente con agua desionizada. Finalmente, el catalizador se secó a 110 °C en aire estático durante 24 h. El catalizador se designa como Au/C.

Au-Pt/C

El Au/C se suspendió en 240 ml de agua milli-Q que contenía K₂PtCl₆ (0,013 g) y PVA (0,45 ml, solución al 2 % en peso). Se burbujó hidrógeno gaseoso a través de esta suspensión mediante el uso de un tubo de dispersión de gas Ace a una tasa de flujo de 100 ml/min a presión atmosférica y a temperatura ambiente durante 3 h. La suspensión se agitó durante 16 h adicionales. El catalizador se separó por filtración, se lavó a exhaustivamente con agua desionizada y finalmente se secó a 110 °C en aire estático durante 24 h. El catalizador se designa como Au-Pt/C.

Ejemplo 1

Oxidación de ácido galacturónico en agua mediante el uso de metales nobles sobre soportes oxidicos en ausencia de una base

Las reacciones de oxidación del ácido galacturónico al ácido galactárico se llevaron a cabo a 333 K mediante el uso de oxígeno molecular (3 bar) como el agente oxidante. Se tamizaron varios catalizadores de Au, Pt y Pd sobre diversos soportes. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1 (soportes de óxido metálico) y 2 (soportes de carbono).

Los resultados obtenidos para la oxidación libre de bases del ácido galacturónico (GALUA) mediante el uso de diversos metales nobles sobre soportes oxidicos se resumen en la Tabla 1. Cuando se usó Au/TiO₂ como catalizador a temperatura ambiente en condiciones libres de bases, no se observó conversión de ácido galacturónico (Tabla 1, entrada 1). Cuando la temperatura se elevó a 333 K, el Au/TiO₂ proporcionó 45 % de conversión de ácido galacturónico después de 3 h (Tabla 1, entrada 2). El producto principal obtenido fue ácido galactárico (98 %). Cuando la oxidación se realizó durante 21 horas a 333 K, la conversión alcanzó el 67 % con 94 % de ácido galactárico (Tabla 1, entrada 3). Los subproductos fueron ácido glicólico (2 %), ácido oxálico (2 %) y ácido fórmico (1 %).

Tabla 1. Oxidación del ácido galacturónico sobre metales nobles sobre soportes oxidicos

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Temp. K	Ácido galacturónico % de conv.	Ácido galactárico % de sel.
1	Au/TiO ₂ 1 % en peso	3	RT	0	-
2	Au/TiO ₂ 1 % en peso	3	333	45	98
3	Au/TiO ₂ 1 % en peso	21	333	67	94
4	Au/ZnO 1 % en peso	21	333	70	93
5	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	RT	0	-
6	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	303	20	99
7	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	313	45	96
8	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	323	68	95
9	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	333	87	94
10	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	373	100	50
11	Pt/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	333	1.5	72
12	Pd/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	333	1	99
13	Ru/Al ₂ O ₃ 0,5 % en peso	21	333	3	98
14	TiO ₂	21	333	0	-
15	ZnO	21	333	0	-
16	Al ₂ O ₃	21	333	0	-

^aCondiciones de reacción: 2 mmol de ácido galacturónico en 20 ml de agua desionizada, p(O₂) = 3 bar, velocidad de agitación = 700 rpm, ácido galacturónico/metal(a granel) = 448 mol/mol, pH inicial = 2,64. Las entradas 1,5 y 11-16 son ejemplos comparativos.

Cuando se usó Au/ZnO como catalizador para la oxidación libre de bases de GALUA, se obtuvo una conversión del 70 % con una selectividad a ácido galactárico del 93 % (Tabla 1, entrada 4). Los subproductos son ácido oxálico (3,5 %), ácido glicólico (1 %) y ácido fórmico (1 %).

Cuando la reacción de oxidación se realizó sobre Au/Al₂O₃ como catalizador, se obtuvo una mayor conversión de ácido galacturónico (87 %) con una selectividad a ácido galactárico del 94 % a 333 K. Los subproductos identificados fueron ácido glicólico (1 %), ácido oxálico (3,5 %) y ácido fórmico (0,5 %) (Tabla 1, entrada 9). La influencia de la temperatura sobre la conversión y la selectividad para este catalizador se muestra en la Tabla 1, entradas 5-10: A temperatura ambiente no se observa conversión, mientras que a 303 K se logra una conversión del 20 % con selectividad completa. Con el aumento de las temperaturas, la conversión aumenta aún más (hasta el 100 % a 373 K), con selectividades decrecientes (50 % a 373 K, Tabla 1, entrada 10). Para la reacción a 373 K, se identificaron los siguientes productos secundarios: ácido oxálico (5 %), ácido glicólico (3 %), ácido láctico (1 %), ácido glicérico (1 %), ácido acético (3 %).

Se realizaron experimentos de catalizador adicionales mediante el uso de otros tres catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , específicamente, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 1, entradas 11-13). Los rendimientos catalíticos de estos catalizadores fueron muy bajos, lo que indica la especificidad de los catalizadores de Au para la oxidación de ácidos urónicos.

Los soportes solos (TiO_2 , Al_2O_3 y ZnO) no proporcionaron ninguna conversión de ácido galacturónico (Tabla 1, entradas 14-16) en condiciones de reacción comparables.

En la Figura 1, la conversión del ácido galacturónico en presencia de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestra en función del tiempo.

Ejemplo 2

Oxidación de ácido galacturónico en agua mediante el uso de metales nobles sobre soportes de carbono en ausencia de una base

En la Tabla 2, se proporcionan los resultados catalíticos sobre catalizadores de metales nobles soportados sobre carbono para la oxidación libre de bases del ácido galacturónico. La actividad de Au/C (56 % de conversión, 100 % de selectividad) es comparable a los resultados obtenidos con Au sobre óxidos metálicos (Ejemplo 1). Sin embargo, mientras que el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró solo una conversión muy limitada (1,5 %), el catalizador Pt/C proporcionó una conversión del 26 % con una selectividad casi completa (Tabla 2, entrada 2). Para los otros metales soportados sobre carbono (Pd, Ru, Rh), solo el Pd mostró una conversión del 7 % (Tabla 2, entradas 3-5) mientras que los otros catalizadores se mostraron inactivos. El carbón activado en sí mismo (Tabla 2, entrada 7) también se mostró inactivo.

Un catalizador bimetálico, Au 0,7 % en peso, Pt/C 0,3 % en peso mostró una selectividad del 100 % a ácido galactárico a una conversión del 65 % del ácido galacturónico.

Tabla 2.

Oxidación de ácido galacturónico en agua mediante el uso de metales nobles soportados sobre carbono en ausencia de una base.			
Entrada	Catalizador	Ácido galacturónico	Ácido galactárico
		% de conv.	% de sel.
1	Au/C 0,7 % en peso	56	100
2	Pt/C 1 % en peso	26	99
3	Pd/C 1 % en peso	7	99
4	Ru/C 5 % en peso	0	-
5	Rh/C 5 % en peso	0	-
6	Au 0,7 % en peso; Pt/C 0,3 % en peso	65	100
7	Carbono	0	-
^a Condiciones de reacción: 2 mmol de ácido galacturónico en 20 ml de agua desionizada, $p(\text{O}_2)$ = 3 bar, velocidad de agitación = 700 rpm, ácido galacturónico/metal(a granel) = 448 mol/mol, pH inicial = 2,64, Tiempo = 21 h, Temp. = 333 K. Las entradas 2-5 y 7 son ejemplos comparativos.			

Ejemplo 3

Estabilidad del ácido galactárico

Para investigar la estabilidad del ácido galactárico, se realizaron experimentos en los que el ácido galactárico en agua se sometió a condiciones de reacción de oxidación estándar (333 K, 3 bar de oxígeno) sobre Au/TiO_2 y $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Después de 21 h, no se observó conversión de ácido galactárico, lo que indica la excelente estabilidad del producto deseado en las condiciones de reacción dadas. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementó a 373 K en presencia de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se observó una conversión del 60 % de ácido galactárico. Se identificaron los siguientes subproductos: ácido oxálico (5 %), ácido glicólico (9,5 %), ácido láctico (1 %) y ácido acético (4,5 %). Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 3. Estabilidad del ácido galactárico en condiciones de reacción^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Temp. K	Ácido galactárico
				% de conv.
1	Au/TiO ₂ 1 % en peso	21	333	0
2	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	21	333	0
3	Au/Al ₂ O ₃ 1 % en peso	26	373	60
^a Condiciones de reacción: 2 mmol de ácido galactárico en 20 ml de agua desionizada, p(O ₂) = 3 bar, velocidad de agitación = 700 rpm, ácido galactárico/metal(a granel) = 448 mol/mol.				

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un ácido aldárico mediante la oxidación del ácido urónico correspondiente, en donde un material de partida que comprende el ácido urónico se somete a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado a un pH inferior a 7, en donde el catalizador de oro es un catalizador monometálico o bimetálico de oro, en donde la oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador de oro es un catalizador bimetálico de oro que comprende oro y un metal seleccionado del grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, iridio y osmio.
3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pH está en un intervalo de 1-6, preferentemente, 1-4.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pH es el pH que se produce naturalmente durante la reacción.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el oxígeno está en forma de aire, o en forma de una corriente de gas que contiene oxígeno, tal como aire enriquecido con oxígeno, que comprende al menos 40 % de oxígeno, preferentemente, al menos 60 % de oxígeno.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido urónico se selecciona del grupo que consiste en ácido galacturónico, ácido glucurónico, ácido manurónico, ácido gulurónico y mezclas de estos.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de partida comprende, además, al menos una aldosa.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el material de partida comprende un hidrolizado de pectina, preferentemente, obtenido a partir de pulpa de remolacha azucarera.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 70 °C.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seguido por la purificación del ácido aldárico.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido aldárico se selecciona del grupo que consiste en ácido galactárico, ácido xilárico, ácido glucárico, ácido manárico, ácido gulárico y ácido idárico.
12. El uso de ácidos urónicos como material de partida para la producción de un ácido aldárico, en donde el ácido urónico se somete a oxígeno bajo la influencia de un catalizador monometálico o bimetálico de oro soportado, a un pH inferior a 7, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.
13. El uso de hidrolizados de pulpa de remolacha azucarera o hidrolizados de cítricos como material de partida para la oxidación del ácido galacturónico en ácido galactárico, al someter dicho material de partida a oxígeno bajo la influencia de un catalizador monometálico o bimetálico de oro soportado, a un pH inferior a 7, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.
14. El uso de hidrolizados de algas marinas como material de partida para la oxidación de ácido manurónico y ácido gulurónico en ácido manárico y ácido gulárico, al someter dicho material de partida a oxígeno bajo la influencia de un catalizador de oro soportado, a un pH inferior a 7, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.
15. El uso de un catalizador monometálico o bimetálico de oro soportado para la oxidación de un material de partida seleccionado del grupo que consiste en ácido urónico, hidrolizados de pectina, hidrolizados de pulpa de remolacha azucarera, hidrolizados de cítricos e hidrolizados de algas marinas, al someter el material de partida a oxígeno bajo la influencia de dicho catalizador de oro soportado a un pH inferior a 7, a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 100 °C.
16. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde la oxidación se lleva a cabo por medio de un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11.

Figura 1

