



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 397 565

61 Int. Cl.:

**C07C 51/00** (2006.01) **C07C 59/08** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 10.03.2009 E 09003463 (8)
   (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 19.12.2012 EP 2100871
- (54) Título: Procedimiento catalítico para la obtención de ácido láctico a partir de materias primas renovables.
- (30) Prioridad:

10.03.2008 DE 102008013474

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **07.03.2013** 

(73) Titular/es:

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (100.0%) Hansastrasse 27c 80686 München, DE

(72) Inventor/es:

DANZIG, JOACHIM; FASTABEND, ANNA; GRÄN-HEEDFELD, JÜRGEN Y KRAFT, AXEL

(74) Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento catalítico para la obtención de ácido láctico a partir de materias primas renovables

10

15

45

50

55

60

65

5 La presente invención se refiere a un procedimiento catalítico para la obtención de materias de base químicas a partir de materias primas renovables.

En particular la presente invención se refiere a un procedimiento catalítico para la producción de ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales (lactatos), preferiblemente partiendo de polialcoholes (polioles) o polihidroxialdehídos, tales como en particular gliceroles (por ejemplo 1,2,3-propanotriol o sus oligómeros o poligliceroles) o azúcares y derivados de azúcar (por ejemplo mono-, di-, oligo- y polisacáridos).

Según una forma de realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento catalítico adecuado para la deshidrogenación de alcoholes polihidroxilados (polialcoholes o polioles) que, a partir de fuentes de materias primas biológicas, renovables, genera las materias de base químicas ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sales de ácido láctico (lactatos) e hidrógeno, en particular liberándose por molécula de (sal) de ácido láctico una molécula de hidrógeno.

- El ácido láctico, también denominado ácido 2-hidroxipropanoico o ácido 2-hidroxipropiónico, es un compuesto químico con la fórmula semiestructural CH<sub>3</sub>-CH(OH)-COOH, que representa un producto intermedio importante en el metabolismo humano y representa por ejemplo un producto en la degradación de azúcares mediante una glucólisis anaeróbica. Las sales de los ácidos lácticos se denominan lactatos. En el organismo humano el ácido láctico existe en forma del denominado ácido L-(+)-láctico por ejemplo en el sudor, la sangre, el suero muscular, el riñón y la bilis.
- El ácido láctico representa una sustancia química de base relevante, que puede derivarse de biomasa. Por ejemplo el ácido láctico como parte fundamental para disolventes o sustancias tensioactivas, ácido láctico o sus sales, los lactatos, encuentran aplicación además en distintos productos, por ejemplo en cosméticos, alimentos como aditivos alimentarios, sustancias químicas agrícolas o similares.
- 30 También en la producción de los denominados biopolímeros a base de poli(ácidos lácticos) (polilactidas o PLA) el ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) cobra una importancia en aumento. El PLA puede generarse a partir de la materia prima natural ácido láctico a través de diferentes rutas sintéticas.
- Para más detalles para la aplicabilidad del ácido láctico o lactatos y los productos que pueden obtenerse a partir de los mismos puede remitirse por ejemplo al artículo de revisión de R. Datta y col. "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies a review" en: J. Chem. Technol. Biotechnol. 81: 1119-1129 (2006).
- La producción del ácido láctico por medio de fermentación es hoy en día estado de la técnica y provee a la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética de esta materia de base. Entretanto, la producción fermentativa en el caso predominante parte de azúcar como materia prima de base.

Con la producción fermetantiva de ácido láctico según el estado de la técnica están relacionadas sin embargo una serie de desventajas. De este modo por ejemplo con la producción de ácido láctico por medio de la fermentación, son posibles sólo bajos rendimientos espacio-temporales, que en general se encuentran en el intervalo de sólo 5 a 30 g/(l·h). Además la separación del ácido láctico del medio de fermentación está relacionada con un coste nada insignificante. Además, las condiciones de fermentación han de mantenerse en límites muy estrechos, de modo que es necesario un control de la técnica de procesos costoso. Durante la fermentación del ácido láctico heterofermentativa convencional se genera además en muchos casos también productos secundarios indeseados, que en parte no pueden reutilizarse o sólo pueden separarse con dificultad del producto deseado.

El documento EP0523015 da a conocer un procedimiento catalítico para la hidrogenación de glicerol, en el que se generan compuestos que contienen oxígeno con de 1 a 3 átomos de carbono, principalmente 1,2-propanodiol y 1,2-etanodiol y algo de ácido láctico. Durante la realización del procedimiento se pone en contacto glicerol con hidrógeno y se lleva a reacción con le mismo en presencia de un catalizador que contiene cobre y zinc a temperaturas de al menos 200°C, en ausencia de compuestos básicos.

MARIS ET AL: "Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, 249(2), 2007, páginas 328-337 da a conocer un procedimiento catalítico para la hidrogenolisis de glicerol en catalizadores de rutenio y platino, en presencia de hidróxido de sodio u óxido de calcio a temperaturas de hasta 200 °C y a una presión de 5 bar con una selectividad con respecto a ácido láctico del 19 al 65 % en moles.

El documento EP0523014 da a conocer un procedimiento catalítico para la producción de ácido láctico a partir de glicerol en presencia de un catalizador de rutenio e hidróxido de sodio realizándose el procedimiento a una presión absoluta de 130 bar y a temperaturas en el intervalo de 230 a 270°C, con una selectividad con respecto a ácido láctico del 1,5 al 23,5 % en moles.

Por lo tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la obtención de materias de base químicas a partir de materias primas renovables, en particular un procedimiento para la producción de ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales (lactatos), que evite al menos en parte las desventajas de los procedimientos planteados anteriormente, conocidos por el estado de la técnica, o que incluso al menos las atenúe.

Para la solución del problema planteado anteriormente, la presente invención plantea un procedimiento según la reivindicación 1; otras configuraciones, en particular ventajosas, son objeto de las reivindicaciones dependientes de procedimiento correspondientes.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales (lactatos), en el que al menos un compuesto de partida orgánico que presenta al menos tres átomos de carbono, que se selecciona de un alcohol primario de la fórmula general (l')

$$-C - C - C - H - C - H$$
 (I')

y/o un aldehído de la fórmula general (I")

5

10

15

20

25

30

$$-\frac{|\beta|}{C} \frac{|\alpha|}{C} C \qquad (I")$$

en el que el alcohol primario o el aldehído presenta un grupo hidroxilo en posición  $\alpha$  con respecto a la función de alcohol primario o con respecto al grupo aldehído así como un grupo hidroxilo o un grupo éter en posición  $\beta$  con respecto a la función de alcohol primario o con respecto al grupo aldehído, se hace reaccionar en presencia de un catalizador de metal de transición para dar ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales (lactatos).

Para el caso en el que en las dos fórmulas (l') o (l") designadas anteriormente esté presente un grupo éter en posición β con respecto a la función de alcohol primario o con respecto al grupo aldehído, este grupo éter puede estar representado por un resto -OG, designando G un resto orgánico, en particular pudiendo seleccionarse el resto orgánico G de uno o varios de los siguientes restos: (A) un grupo alquilo; (B) un grupo arilo; (C) un grupo arilalquilo; (D) un grupo alquilarilo; (E) un grupo polialcohólico (grupo poliol), en particular seleccionado de (i) grupos mono-, dio poli-1,2,3-propanotriolilo (grupos mono-, di- o poliglicerol), preferiblemente grupos mono-, di- o poliglicerol lineales, ramificados y/o cíclicos con de 1 a 10 unidades de glicerol, o (ii) restos, en particular restos C3 o C6, de azúcares o derivados de azúcar, preferiblemente a base de hexosa.

En general, el metal de transición del catalizador seleccionado de metales de los grupos I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B y VIII B del sistema periódico de los elementos así como sus mezclas, mezclados y combinaciones, en particular de los metales cobre, cobalto, níquel, plata, zinc, paladio, rutenio, platino y/o rodio.

En una forma de realización preferida se utiliza como catalizador de metal de transición un catalizador a base de cobre y/o que contiene cobre, preferentemente Cu<sup>0</sup>. En una forma de realización especialmente preferida según la invención se utiliza como catalizador de metal de transición un catalizador a base de cobre y/o que contiene cobre, preferentemente Cu<sup>0</sup>, en combinación con al menos un metal adicional, preferiblemente en combinación con zirconio, cobalto, níquel, plata, zinc, paladio, rutenio, platino y/o rodio, de manera especialmente preferente en combinación con zirconio, de manera muy especialmente preferente en forma de Cu<sup>0</sup>Zr<sup>N</sup>O<sub>2</sub>.

En principio, el catalizador puede utilizarse en masa o como tal (por ejemplo en forma amorfa o finamente dividida) o también en forma soportada, es decir como el denominado catalizador de soporte sobre materiales de soporte adecuados.

En general, en el contexto del procedimiento según la invención el catalizador se utiliza en forma activada. A este respecto, la activación puede realizarse en particular bajo atmósfera de hidrógeno, en particular a una presión absoluta de 1 a 5 bar, preferiblemente de 2 a 3 bar. En general la activación del catalizador tiene lugar a temperaturas en el intervalo de 150 a 300 °C, preferiblemente de 180 a 250 °C.

Habitualmente, el catalizador se separa de los productos de reacción obtenidos tras la realización del procedimiento según la invención, opcionalmente tras la purificación y/o activación intermedias, se recircula a continuación, es decir se utiliza de nuevo en el procedimiento según la invención.

Habitualmente, el procedimiento según la invención se realiza bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo atmósfera de gas noble y/o de nitrógeno) o bajo atmósfera de hidrógeno, en particular bajo atmósfera de hidrógeno. En general, el procedimiento según la invención se realiza a una presión parcial de gas inerte, en particular presión parcial de hidrógeno, de menos de 20 bar, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a < 20 bar, preferentemente de 5 a 15 bar, de manera especialmente preferente de 8 a 10 bar. Presiones parciales por encima de 20 bar son menos adecuadas según la invención, dado que en ese caso pueden utilizarse reacciones de hidrogenación concurrentes.

En general, el procedimiento según la invención se realiza por tanto a una presión absoluta de menos de 20 bar. Habitualmente, el procedimiento según la invención puede realizarse a una presión absoluta en el intervalo de 0,1 a < 20 bar, preferentemente de 1 a 10 bar.

10

15

20

30

45

50

55

Por lo que se refiere a las temperaturas de procedimiento, así el procedimiento según la invención se realiza de manera ventajosa a temperaturas por encima de 50 °C y/o por debajo de 300 °C. Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza en el intervalo de 80 a 250 °C, en particular de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 190 °C, de manera especialmente preferente de 140 a 180 °C.

En general, la realización del procedimiento tiene lugar en condiciones de reacción básicas, en particular a valores de pH en el intervalo de 8 a 14, en particular a un valor de pH > 8, preferentemente a un valor de pH > 9, de manera especialmente preferente a un valor de pH > 10. En este caso las sales del ácido láctico, los lactatos, se obtienen como productos de reacción.

En general, el procedimiento según la invención se realiza en disolución preferiblemente acuosa con catálisis heterogénea.

El procedimiento según la invención puede ponerse en funcionamiento en cualquier tipo de reactor, en particular en aquéllos que garantizan un mezclado suficiente y además permiten una aplicación de presión.

En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento según la invención puede realizarse en presencia de al menos un promotor, en particular en presencia de un agente de formación de complejo para el ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) producido o sus sales (lactatos), preferiblemente en presencia de un metal alcalinotérreo, de manera especialmente preferente calcio y/o magnesio. A este respecto, el promotor puede encontrarse por ejemplo en combinación con el catalizador, en particular aplicarse sobre el mismo, o también encontrarse en la disolución de reacción.

Habitualmente, el procedimiento según la invención se realiza en ausencia de otros componentes de reacción, es decir en el contexto del procedimiento según la invención se hace reaccionar de manera catalítica sólo el material de partida mencionado anteriormente como tal.

Para el caso en el que como material de partida se utilice el alcohol primario de la fórmula general (l'), la reacción tiene lugar con deshidrogenación simultánea o generación de hidrógeno. A este respecto se genera en general por 1 mol de ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) generado o su sal (lactato) 1 mol de hidrógeno.

Por lo que se refiere al compuesto de partida utilizado según la invención, así éste presenta al menos tres átomos de carbono o un múltiplo del mismo, por ejemplo dos, tres, cuatro o más unidades C3. En el caso de compuestos de partida de más de una unidad C3 la conversión o reacción tiene lugar con escisión molecular.

Tal como ya se expuso anteriormente, la realización del procedimiento tiene lugar en general en condiciones de reacción básicas. A este resepcto la relación molar del OH utilizado con respecto al ácido láctico o lactato que va a generarse asciende al menos a 0,1 : 1, en particular al menos a 1 : 1, y varía en particular en el intervalo de 0,1 : 1 a 10 : 1, en particular de 1 : 1 a 10 : 1, preferiblemente de 1,05 : 1 a 5 : 1, de manera especialmente preferente de 1,1 : 1 a 2 : 1, de manera muy especialmente preferente de 1,1 : 1 a 1,5 : 1.

Con respecto al compuesto de partida que va a hacerse reaccionar, la relación molar de OH<sup>-</sup> utilizado con respecto a unidad C3 que va a hacerse reaccionar por compuesto de partida ascenderá al menos a 0,1 : 1, en particular al menos a 1 : 1, y varía en particular en el intervalo de 0,1 : 1 a 10 : 1, en particular de 1 : 1 a 10 : 1, preferiblemente de 1,05 : 1 a 5 : 1, de manera especialmente preferente de 1,1 : 1 a 2 : 1, de manera muy especialmente preferente de 1,1 : 1 a 1,5 : 1.

El procedimiento según la invención puede realizarse con altos rendimientos espacio-temporales con respecto a ácido láctico o lactato. En particular, con el procedimiento según la invención pueden realizarse rendimientos espacio-temporales con respecto a ácido láctico o su sal de al menos 30 g/(l·h), en particular en el intervalo de 30 a 200 g/(l·h).

Una ventaja del procedimiento según la invención se basa en que puede realizarse con una selectividad de buena a alta con respecto a ácido láctico o lactato. Habitualmente, el procedimiento según la invención se realiza con una selectividad con respecto a ácido láctico o lactato, calculada como relación porcentual de la cantidad de moles de

ácido láctico o lactato formada con respecto a la cantidad de moles de compuesto de partida utilizada, de al menos el 50 % en moles, en particular al menos el 55 % en moles, preferiblemente al menos el 60 % en moles.

Además, el procedimiento según la invención se realiza con conversiones con respecto a la masa de buenas a elevadas (conversiones de materia). En general el procedimiento según la invención se realiza con una conversión con respecto a la masa (conversión de materia), calculado como relación porcentual de la cantidad que se hace reaccionar (masa) de compuesto de partida con respecto a la cantidad utilizada (masa) de compuesto de partida, de al menos el 80 %, en particular de al menos el 85 %, preferiblemente de al menos el 90 %, de manera especialmente preferente de al menos el 95 %.

10

15

5

Además, el procedimiento según la invención puede realizarse con altos rendimientos. En general, el procedimiento según la invención se realiza con un rendimiento con respecto a la masa, calculado como relación porcentual de la cantidad obtenida (masa) de ácido láctico o lactato con respecto a la cantidad utilizada (masa) de compuesto de partida, de al menos el 50 %, en particular de al menos el 60 %, preferiblemente de al menos el 70 %, de manera especialmente preferente de al menos el 75 %.

Según la invención se prefiere cuando el compuesto de partida utilizado como educto para el procedimiento según la invención corresponde a la fórmula general (Ia)

20

o a la fórmula general (lb)

$$\begin{array}{c|c}
OR_1OH & O \\
-C - C - C - C
\end{array}$$
(Ib)

25

en las que en las fórmulas (la) y (lb) el resto  $R_1$ , independientemente uno de otro, designa en cada caso hidrógeno o un resto orgánico, preferiblemente hidrógeno. A este respecto el resto orgánico puede seleccionarse en particular de uno o varios de los siguientes restos:

- un grupo alquilo;
  - un grupo arilo;
  - un grupo arilalquilo:
  - un grupo alquilarilo;
- un grupo polialcohólico (grupo poliol), en particular seleccionado de (i) grupos mono-, di- o poli-1,2,335 propanotriolilo (grupos mono-, di- o poliglicerol), preferiblemente grupos mono-, di- o poliglicerol lineales, ramificados y/o cíclicos con de 1 a 10 unidades de glicerol, o (ii) restos, en particular restos C3 o C6, de azúcares o derivados de azúcar, preferiblemente a base de hexosa.

Asimismo según la invención se prefiere cuando el compuesto de partida utilizado como educto para el 40 procedimiento según la invención corresponde a la fórmula general (la')

45

o a la fórmula general (lb')

en las que en las fórmulas (la') y (lb') el resto R<sub>1</sub> tiene el significado indicado anteriormente.

Según la invención se prefiere igualmente, cuando el compuesto de partida utilizado como educto para el procedimiento según la invención corresponde a la fórmula general (la")

o a la fórmula general (lb")

5

25

30

45

En las fórmulsa generales anteriores (l'), (l"), (la), (lb), (la'), (lb'), (la") y (lb") las valencias libres designan, en cada caso independientemente uno de otro, en particular hidrógeno; alquilo; opcionalmente arilo sustituido, en particular fenilo, hidroxifenol y alcoxifenilo, en particular metoxifenilo; arilalquilo; alquilarilo; halógeno, preferiblemente flúor.

Asimismo según la invención se prefiere cuando el compuesto de partida utilizado como educto para el procedimiento según la invención corresponde a la fórmula general

en la que los restos R, R' y R", en cada caso independientemente uno de otro, designan hidrógeno; alquilo; opcionalmente arilo sustituido, en particular fenilo, hidroxifenol y alcoxifenilo, en particular metoxifenilo; arilalquilo; alquilarilo; halógeno, preferiblemente flúor.

Según la invención se prefiere cuando el compuesto de partida utilizado como educto para el procedimiento según la invención corresponde a la fórmula general

en la que los restos R, R' y R", en cada caso independientemente uno de otro, designan hidrógeno; alquilo; opcionalmente arilo sustituido, en particular fenilo, hidroxifenol y alcoxifenilo, en particular metoxifenilo; arilalquilo; alquilarilo; halógeno, preferiblemente flúor.

Según una forma de realización especialmente preferida de la presente invención el compuesto de partida que va a utilizarse se selecciona en particular de

- 35 (i) 1,2,3-propanotriol (glicerol) y sus oligómeros (oligogliceroles) y polímeros (poligliceroles) lineales, ramificados o cíclicos;
  - (ii) gliceraldehído (2,3-hidroxipropionaldehído);
- 40 (iii) azúcares y alcoholes de azúcar, en particular mono- y disacáridos, preferentemente a base de hexosas, de manera muy especialmente preferente sacarosa (sucrosa), glucosa, fructosa, galactosa, lactosa y maltosa, así como alcoholes de azúcar que pueden derivarse de los mismos, en particular sorbitol y manitol;
  - (iv) polisacáridos, en particular a base de hexosas, preferentemente almidón y celulosa; así como sus mezclas.

En el contexto del procedimiento según la invención, además de los productos mencionados anteriormente (es decir ácido láctico o lactatos y opcionalmente hidrógeno) se forma el producto secundario 1,2-propanodiol, en particular

cuando se parte de glicerol o de los derivados de glicerol mencionados anteriormente o gliceraldehído como material de partida. El 1,2-propanodiol generado como producto secundario puede hacerse reaccionar a continuación sin más para dar ácido láctico o lactatos.

5 En el caso más sencillo, el procedimiento según la invención se realiza con los materiales de partida glicerol (1,2,3-propanotriol) o gliceraldehído.

En el caso de glicerol como material de partida la reacción tiene lugar según el siguiente equilibrio de reacción, en el que por molécula de glicerol que reacciona o por molécula de ácido láctico formada se genera al mismo tiempo una molécula de hidrógeno, es decir al mismo tiempo tiene lugar una deshidrogenación (Cat. = catalizador):

10

25

30

En el caso de gliceraldehído como material de partida la reacción tiene lugar según el siguiente equilibrio de reacción, en el que a diferencia del glicerol como material de partida no se regenera nada de hidrógeno o no tiene lugar ninguna deshidrogenación (Cat. = catalizador):

20 En el caso de polialcoholes y polialdehídos con varias unidades C3 tiene lugar al mismo tiempo una escisión molecular, lo que se representa a modo de ejemplo por medio de un poliglicerol lineal según el siguiente equilibrio de reacción, en el que n puede adoptar por ejemplo valores de 1 a 10 (Cat. = catalizador):

$$HO \begin{bmatrix} H & OH & H \\ -C & C & C & -C & -C & -D \\ H & H & H & H \end{bmatrix} \xrightarrow{Cat.} n \quad H \xrightarrow{C} C \xrightarrow{C} C \xrightarrow{C} C$$

De manera preferente, los compuestos de partida utilizados pueden utilizarse en forma de materiales en bruto o materiales de desecho, tal como se describe aún más en detalle a continuación.

De este modo ha resultado ser por ejemplo especialmente ventajoso cuando el compuesto de partida o la mezcla de los compuestos de partida se utilizan en forma de materiales en bruto o materiales de desecho. De este modo, en el contexto de la presente invención pueden usarse por ejemplo glicerol bruto desacidificado (es decir glicerol libre de grasa, ésteres de ácido graso y de ácidos grasos libres por ejemplo a partir de la producción de biodiesel o de la oleoquímica) o mezclas de azúcar bruto sin purificación previa en el contexto del procedimiento según la invención.

El hecho de que en el contexto del procedimiento según la invención se genere con alta selectividad y altas conversiones partiendo de los compuestos de partida especificados anteriormente ácido láctico o lactatos y opcionalmente hidrógeno (dependiendo de la naturaleza química de los compuestos de partida), es sorprendente e inesperado para el experto. Entonces, por ejemplo de manera correspondiente al documento US 5 367 112 A, se habría esperado mucho más que el compuesto de partida, en particular el polialcohol, por ejemplo sorbitol, se oxide sólo en uno o en ambos grupos alcohol primario para dar un ácido carboxílico. Por el contrario, la secuencia de reacción que ha de utilizarse según la invención no era esperable para el experto.

También es sorprendente que, en contra de lo esperado por el experto, la reacción transcurra con buenos rendimientos, también cuando se parte de azúcares o alcoholes de azúcar, sin que se produzca una caramelización considerable del compuesto de partida. En este caso se habría esperado mucho más que disoluciones acuosas de azúcares, tales como por ejemplo sacarosa (azúcar de remolacha), a las temperaturas (por ejemplo entre 130 y 200 °C) no sean estables y tiendan a la caramelización, lo que puede entenderse fácilmente mediante el calentamiento de una disolución de azúcar bruto hasta el punto de ebullición. El hecho de que esto no se produzca en el contexto

del transcurso del procedimiento según la invención, era por tanto inesperado.

Además es especialmente ventajoso el hecho de que en el contexto del procedimiento según la invención puedan usarse materias primas renovables como materiales de partida.

5

Las materias primas renovables se ponen de relieve con frecuencia en su importancia futura como base de materia prima. Como sustituto de materias primas petroquímicas sirven como base para nuevos productos químicos, productos farmacéuticos, polímeros o similares. La idoneidad de las materias primas renovables como materias primas para procesos industriales fuera de la producción de alimentos depende esencialmente de su disponibilidad y su precio de mercado (lo denominado *"Large-scale commodities"*). Por este motivo, para el desarrollo de procedimientos y productos novedosos se recurre a materias primas que contienen azúcar, aceite y lignocelulosa. Ya existen evaluaciones de estas bases de materia prima.

15

La invención permite tanto el aprovechamiento energético como el aprovechamiento de materiales de materias primas renovables. Con el procedimiento pueden transformarse materias primas que contienen aceite, que contienen azúcar y que contienen almidón, lo anteriormente descrito preferentemente 1,2,3-propanotriol (glicerol), oligómeros del 1,2,3-propanotriol (poligliceroles), todos los mono- y disacáridos, en particular sacarosa, glucosa, fructosa, galactosa, lactosa y maltosa así como alcoholes de azúcar que pueden derivarse de los mismos, en particular sorbitol y manitol, así como polisacáridos, en particular almidón y celulosa.

20

El procedimiento catalítico según la invención transforma estos materiales utilizados que pueden derivarse a partir de materias primas renovables con una selectividad de buena a alta y alto rendimiento espacio-temporal en las materias de base químicas ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) y opcionalmente 1,2-propanodiol como producto secundario (que puede hacerse reaccionar de nuevo a su vez para dar ácido láctico), liberándose por molécula de ácido láctico una molécula de hidrógeno, siempre que se parta de alcoholes primarios.

25

30

El procedimiento catalítico según la invención puede aplicarse tanto a alcoholes primarios, lo que corresponde al estado de la técnica, en particular sin embargo según la invención a alcoholes polihidroxilados y sus oligómeros. Ciertos enlaces éter de las sustancias de partida se escinden sorprendentemente con el procedimiento según la invención, de modo que tiene lugar una reacción selectiva para dar los productos ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) y opcionalmente 1,2-propanodiol como producto secundario.

35

Para el procedimiento según la invención pueden utilizarse catalizadores que contienen cobre, zirconio y opcionalmente otros metales, en los que el catalizador esencialmente a base de cobre no tiene que estar fijado sobre un material de soporte, sino que también puede utilizarse como el denominado cobre Raney.

35

40

45

La particularidad del procedimiento según la invención se basa en particular en que pueden hacerse reaccionar productos económicos, en particular glicerol bruto desacidificado (es decir glicerol libre de grasa, ésteres de ácido graso y de ácidos grasos libres por ejemplo a partir de la producción de biodiesel o de la oleoquímica o desdoblamiento de grasa) o informaciones de materias primas a base de azúcar (tales como por ejemplo sorbitol y manitol) o mezclas de azúcar por ejemplo de glucosa, maltosa y fructosa o polisacárido con alto rendimiento directamente para dar los productos de valor. Como productos primarios se generan sales de ácido láctico e hidrógeno, como producto secundario opcionalmente 1,2-propanodiol. En casos particulares se observan sin embargo en ocasiones también otros productos secundarios con de uno a seis átomos de carbono, a modo de ejemplo se encuentran polialcoholes con y sin funciones ácido, por ejemplo ácido glucónico, u otros denominados ácidos de frutas o ácido glicólico. Todos los productos pueden alimentarse sin embargo a rutas de recuperación de material o energéticas.

50

La secuencia de reacción química es sorprendente en la medida que habría que esperar mucho más (véase por ejemplo el documento US 5 367 112 A), que un polialcohol, tal como por ejemplo sorbitol, sólo se oxide en uno o en los dos grupos alcohol primario para dar un ácido carboxílico. Sin embargo, se encontró sorprendentemente que polioles, tales como glicerol y sorbitol, así como sus oligómeros, tales como por ejemplo poliglicerol, con modificación o escisión de la molécula de partida pueden transformarse cuantitativamente en ácido láctico, opcionalmente 1,2-propanodiol como producto secundario e hidrógeno. Esto representa una particularidad significativa de la presente invención.

55

Se conoce que el polietilenglicol se oxida sólo en grupos alcohol terminales para dar un ácido carboxílico, manteniéndose a este respecto sin embargo los grupos éter en la molécula (véase por ejemplo el documento PCT/EP 97/05224 correspondiente al documento WO 98/13140 A1). Ahora se encontró sorprendentemente que en el contexto del procedimiento según la invención los enlaces éter de poligliceroles, que pueden consistir en una mezcla compleja de éteres de glicerol lineales, cíclicos y ramificados, se escinden mediante el procedimiento según la invención. Como productos se encuentran sólo ácido láctico e hidrógeno con el producto secundario 1,2-propanodiol.

60

65

De manera inesperada se encontró también que disoluciones acuosas de azúcares, tales como por ejemplo sacarosa (azúcar de remolacha) y polisacáridos, tales como por ejemplo almidón, a las temperaturas mencionadas

## ES 2 397 565 T3

anteriormente en condiciones alcalinas y preferiblemente atmósfera de hidrógeno son estables y en un catalizador, en particular en un catalizador de cobre o de cobre/ zirconio, tiene lugar una escisión de la molécula de partida en ácido láctico, opcionalmente 1,2-propanodiol como producto secundario e hidrógeno.

Sin desear comprometerse con ninguna teoría determinada, en las condiciones indicadas anteriormente tiene lugar una degradación complicada de los di- y polisacáridos, acoplada con la escisión en monosacáridos. Éstos pueden hidrogenarse de manera conocida, esencialmente para dar los productos manitol y sorbitol, que pueden transformarse a su vez con el procedimiento según la invención para dar ácido láctico y opcionalmente 1,2-propanodiol (producto secundario). Sorprendentemente esta transformación tiene éxito en los intervalos de temperatura y de presión mencionados anteriormente.

15

20

25

30

40

45

50

55

Según una forma de realización preferida de la presente invención puede procederse en particular tal como sigue: La reacción puede realizarse por ejemplo en reactores de presión convencionales con agitación. Alternativamente es posible la realización de la reacción en reactores de lecho sólido (por ejemplo Trickle-Bed) o reactores de suspensión (por ejemplo columnas de burbujas). A continuación se describe la realización de la reacción meramente a modo de ejemplo y no de manera limitante en un reactor con agitación. Un catalizador no activado del tipo mencionado anteriormente se transfiere al reactor. La activación del catalizador tiene lugar por ejemplo a de 150 a 300 °C, preferentemente a de 180 a 250 °C, en la corriente de hidrógeno a una presión absoluta de 1 a 5 bar, preferentemente de 2 a 3 bar. Las materias primas, hidróxido de sodio y agua se introducen tras la activación del catalizador en el reactor. La relación molar de base, preferiblemente NaOH, KOH, Ca(OH)2 etc. o también de otras bases orgánicas e inorgánicas, calculada como OH, con respecto a las unidades C3 del o de los eductos asciende de manera ventajosa a aproximadamente 2 : 1, preferentemente a aproximadamente 1,5 : 1, de manera especialmente preferente a aproximadamente 1,1 : 1, sin embargo al menos a 0,1 : 1. El reactor ha de colocarse bajo presión de gas inerte o presión de hidrógeno de por ejemplo 5 a 15 bar. Con agitación se lleva el contenido del reactor hasta una temperatura de reacción de por ejemplo 100 a 200 °C. Tras el inicio de la reacción aumenta la presión del reactor debido a la liberación de hidrógeno. La presión del reactor de por ejemplo de 1 a 20 bar, preferentemente de 5 a 15 bar, de manera especialmente preferente de 10 a 12 bar, se controla a través de una válvula reguladora. El hidrógeno que se genera se recoge y opcionalmente se purifica o se seca. El tiempo de reacción asciende a de 0,5 a 8 horas, preferentemente de 1 a 4 horas, de manera especialmente preferente de 1,5 a 2 horas. El final de la reacción puede reconocerse en el gradiente de presión que disminuye de forma asintótica. Después del tiempo de reacción se enfría y se saca el contenido del reactor, se separa por filtración el catalizador y se devuelve al reactor para su uso posterior.

El procedimiento según la invención está relacionado con una pluralidad de ventajas, de las que a continuación se mostrarán sólo algunas de manera no limitativa.

El procedimiento según la invención abre rutas para el aprovechamiento de material y energético de materias primas renovables. Con la presente invención pueden transformarse por lo tanto sustancias utilizadas regenerativas con un potencial de valor añadido en sí bajo en productos químicos, en particular ácido láctico o lactatos y biopolímeros que pueden producirse a partir de los mismos (polilactida), con un alto valor de mercado.

El ácido láctico que puede derivarse a partir de las sales (lactatos) representa un producto químico de base que puede derivarse de biomasa, relevante en el futuro. Especialmente adecuado es el ácido láctico como monómero para plásticos (poli(ácido láctico) o polilactida) o como parte fundamental para disolventes o sustancias tensioactivas. Los lactatos pueden aplicarse además también otros productos distintos, así por ejemplo en cosméticos, aditivos alimentarios, sustancias químicas agrícolas o similares.

El procedimiento según la invención genera en el caso de polialcoholes y azúcares como eductos igualmente hidrógeno biogénico, que a su vez puede aprovecharse para aplicaciones energéticas, reacciones de hidrogenación química, como combustible o similar, en combinación con el aprovechamiento de material de la biomasa utilizada de con aprovechamiento óptimo del rendimiento de síntesis natural existente ("concepto de biorrefinería").

Los productos químicos utilizados en un procedimiento junto con los polioles o azúcares para la generación del ácido láctico libre (álcalis acuoso y ácidos inorgánicos u orgánicos o intercambiadores de iones ácidos) abandonan el proceso como sales, que pueden realimentarse por ejemplo por medio de electrodiálisis de nuevo al proceso; para el caso en el que por ejemplo se utilice ácido clorhídrico, la inclusión de una electrolisis de cloro-álcali en la circulación de materia permite una realimentación del cloruro de sodio formado al proceso y representa por lo tanto una variante preferida.

Con respecto a las rutas fermentativas aplicadas a escala industrial hoy en día de la producción de ácido láctico, la variante de proceso químico novedosa, según la invención, muestra un rendimiento espacio-temporal mucho mayor. Mientras que la productividad de la fermentación de ácido láctico se caracteriza con rendimientos espacio-temporales de 5 a 30 g/(l·h), con el procedimiento según la invención son posibles rendimientos espacio-temporales claramente mayores, por ejemplo de 30 a 200 g/(l·h).

La presente invención permite tanto el aprovechamiento energético como el aprovechamiento de material de

materias primas renovables. Con el procedimiento según la invención pueden transformarse en particular materias primas que contienen aceite, que contienen azúcar y que contienen almidón, tal como se describe anteriormente, en particular gliceroles, tales como 1,2,3-propanotriol y sus oligómeros (poligliceroles), así como mono-, di- y polisacáridos, tales como almidón o celulosa.

El procedimiento catalítico según la invención transforma estas sustancias utilizadas o eductos que pueden derivarse a partir de materias primas renovables con una selectividad de buena a alta y alto rendimiento espacio-temporal en las materias de base químicas ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales, pudiendo generarse en ocasiones 1,2-propanodiol como producto secundario, que puede hacerse reaccionar en cambio a su vez adicionalmente para dar ácido láctico.

Tal como se describe anteriormente, el procedimiento catalítico según la invención puede aplicarse a alcoholes primarios tal como también a aldehídos y en particular también a alcoholes polihidroxilados y sus oligómeros. Ciertos enlaces éter de las sustancias de partida se escinden con el procedimiento según la invención sorprendentemente, de modo que tiene lugar una reacción selectiva para dar los productos ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) e hidrógeno así como opcionalmente 1,2-propanodiol como producto secundario.

En el contexto del procedimiento según la invención se utilizan catalizadores de metal de transición, en particular catalizadores que contienen zirconio y/o cobre y opcionalmente otros metales, pudiendo utilizarse los catalizadores en principio o bien como catalizadores completos o catalizadores en masa (por ejemplo cobre Raney) o como catalizadores soportados (por ejemplo cobre sobre material de soporte, tal como por ejemplo cobre, en particular Cu<sup>0</sup>, sobre óxido de zirconio como material de soporte, es decir Cu<sup>0</sup>Zr<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>).

La particularidad del procedimiento según la invención se basa en particular en que pueden hacerse reaccionar productos económicos (por ejemplo glicerol bruto desacidificado, es decir glicerol libre de grasa, ésteres de ácido graso y de ácido graso libre, por ejemplo a partir de la producción de biodiesel o de la oleoquímica o desdoblamiento de grasa) o informaciones de materias primas a base de azúcar, tales como por ejemplo sorbitol y manitol, así como mezclas de azúcar de glucosa, maltosa y fructosa, tal como también polisacárido con alto rendimiento directamente para dar los productos de valor. Como productos primarios se generan ácido láctico o sales de ácido láctico e hidrógeno, como producto secundario se obtiene en particular 1,2-propanodiol, que puede hacerse reaccionar adicionalmente para dar ácido láctico o sales de ácido láctico. En casos particulares son posibles sin embargo también otros productos secundarios con de uno a seis átomos de carbono, a modo de ejemplo pueden mencionarse polialcoholes con y sin funciones ácido, por ejemplo ácido glucónico, otros denominados ácidos de frutas o ácido glicólico. Todos los productos pueden alimentarse a rutas de recuperación de material o energéticas.

La presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos de realización, que sin embargo no limitarán la presente invención en ningún modo.

#### Ejemplos de realización:

15

20

25

30

35

40

45

50

55

#### Método de preparación general para el catalizador utilizado

Se disuelve en agua oxicloruro de zirconio octahidratado, pudiendo variar la cantidad de agua en el intervalo de 400 ml a 700 ml, preferentemente de 500 ml a 600 ml, de manera especialmente preferente aproximadamente 550 ml, de agua por 100 mmol de oxicloruro de zirconio octahidratado. Mediante la adición posterior de hidróxido de sodio acuoso al 25 % se precipita hidróxido de zirconio, hasta que se alcanza un valor de pH de 7. A la suspensión de hidróxido de zirconio se le añade una disolución de nitrato de cobre trihidratado en cantidades de 50 mmol a 90 mmol, preferentemente de 65 a 80 mmol, de manera especialmente preferente aproximadamente 75 mmol, por 100 mmol de hidróxido de zirconio en en cada caso 100 ml de agua y de nitrato de calcio tetrahidratado en cantidades de 0,3 mmol, por 100 mmol, preferentemente de 0,4 a 0,6 mmol, de manera especialmente preferente aproximadamente 0,5 mmol, por 100 mmol de hidróxido de zirconio en en cada caso 30 ml de agua por 1 mmol de nitrato de calcio tetrahidratado y precipitan los hidróxidos correspondientes a continuación mediante la adición de hidróxido de sodio al 25 % adicional, hasta que se alcanza un valor de pH de 10,5. La suspensión se filtra y el sólido se lava a continuación cuatro veces en cada caso con 220 ml de agua por 100 mmol de hidróxido de zirconio. El sólido se calienta en 30 minutos hasta 500 °C y se enfría en total durante 3 horas a 500 °C.

#### Ejemplo 1

El ejemplo ilustra la reacción que puede realizarse con el procedimiento según la invención de glicerol para dar ácido láctico con formación simultánea de hidrógeno con 1,2-propanodiol como producto secundario. En un recipiente con agitación de 2 litros resistente a la presión se depositan previamente 48,5 g del catalizador preparado anteriormente. El reactor se inertiza con nitrógeno y a continuación se le aplica hidrógeno. La sobrepresión asciende a 1 bar. A una velocidad de giro de agitador de 100 revoluciones por minuto (r/min o rpm) se calienta el reactor hasta 200 °C a 230 °C. La activación se realiza a lo largo de dos horas. A continuación se enfría el reactor. Se añaden glicerol (158,4 g o 1,7 mol), NaOH (69,3 g o 1,7 mol) y agua (287,3 g). Se aplica una sobrepresión de hidrógeno de 5 bar. El contenido del reactor se calienta con agitación hasta la temperatura de reacción de 170 °C. La temperatura se mantiene

constante durante dos horas. El hidrógeno que se genera se evacua sucesivamente, de modo que la sobrepresión del reactor no supere 12 bar. En el producto se analizan 1,3 mol de ácido láctico y 0,3 mol de 1,2-propanodiol. La conversión es mayor del 94 %, la selectividad de ácido láctico es mayor del 80 % en moles, con respecto al glicerol. El 1,2-propanodiol que se genera como producto secundario puede recircularse a continuación y hacerse reaccionar adicionalmente para dar ácido láctico.

#### Ejemplo 2

El ejemplo ilustra la reacción que puede realizarse con el procedimiento de poligliceroles, en particular del triglicerol para dar ácido láctico con formación simultánea de hidrógeno con 1,2-propanodiol como producto secundario. En un recipiente con agitación de 2 litros resistente a la presión se disponen previamente 51,7 g del catalizador preparado anteriormente. La activación del catalizador tiene lugar tal como en el ejemplo 1. Después del enfriamiento del reactor se añaden triglicerol (175,6 g o 0,7 mol), NaOH (76,9 g o 1,9 mol) y agua (318,6 g). El triglicerol utilizado es de calidad técnica y contiene más del 80 % en peso de triglicerol y menos del 20 % en peso de di- y tetraglicerol. Se aplica una sobrepresión de hidrógeno de 5 bar. El contenido del reactor se calienta con agitación hasta la temperatura de reacción de 150 °C. La temperatura se mantiene constante durante dos horas. El hidrógeno que se genera se evacua sucesivamente, de modo que la sobrepresión del reactor no supere 12 bar. En el producto se analizan 1,8 mol de ácido láctico, 0,2 mol de 1,2-propanodiol y 0,05 mol de glicerol. La conversión es mayor del 95 %, la selectividad de ácido láctico es mayor del 85 % en moles, con respecto a triglicerol. El 1,2-propanodiol que se genera como producto secundario puede recircularse a continuación y hacerse reaccionar adicionalmente para dar ácido láctico.

#### Ejemplo 3

25 El ejemplo ilustra la reacción que puede realizarse con el procedimiento de poligliceroles, en particular de una mezcla de poligliceroles lineales, ramificados y cíclicos, para dar los productos ácido láctico e hidrógeno con 1,2propanodiol como producto secundario. En un recipiente con agitación de 2 litros resistente a la presión se disponen previamente 30,0 g del catalizador preparado anteriormente. La activación del catalizador tiene lugar tal como en el ejemplo 1. Después del enfriamiento del reactor se añaden poliglicerol (121,5 g), NaOH (74,8 g o 1,9 mol) y agua 30 (254,0 g). El poliglicerol puede sintetizarse mediante condensación de glicerol en condiciones alcalinas (véase por ejemplo el documento DE 41 17 033 A1). Para ello se adicionan en un recipiente de reacción con agitación con refrigerador de reflujo, separador de agua y termómetro interno 736 g (8 mol) de glicerol (99,5 % en peso) y con 17,6 q (0.32 mol) de hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se calienta en una atmósfera de nitrógeno hasta 240 °C. eliminándose el agua de condensación a través del separador de agua. La reacción se interrumpe, después de que se haya separado la cantidad de agua necesaria para la formación de diglicerol. Se aplica una sobrepresión de 35 hidrógeno de 8 bar. El contenido del reactor se calienta con agitación hasta la temperatura de reacción de 170 °C. La temperatura se mantiene constante durante tres horas. El hidrógeno que se genera se evacua sucesivamente, de modo que la sobrepresión del reactor no supere 12 bar. En el producto se analizan 92 g de ácido láctico. El rendimiento es mayor del 75 % (en masa).

#### Ejemplo 4

40

45

50

55

60

El ejemplo ilustra la reacción que puede realizarse con el procedimiento de alcoholes de azúcar, en particular de sorbitol, para dar los productos ácido láctico, 1,2-propanodiol como producto secundario e hidrógeno. En un recipiente con agitación de 2 litros resistente a la presión se disponen previamente 30,0 g del catalizador preparado anteriormente. La activación del catalizador tiene lugar tal como en el ejemplo 1. Después del enfriamiento del reactor se añaden sorbitol (122,3 g o 0,7 mol), NaOH (62,7 g o 1,6 mol) y agua (265,7 g). Se aplica una sobrepresión de hidrógeno de 8 bar. El contenido del reactor se calienta con agitación hasta la temperatura de reacción de 165 °C. La temperatura se mantiene constante durante una hora. El hidrógeno que se genera se evacua sucesivamente, de modo que la sobrepresión del reactor no supere 12 bar. En el producto se analizan 0,7 mol de ácido láctico y 0,04 mol de 1,2-propanodiol. El rendimiento es mayor del 51 % (en masa). Además se encuentra en el producto una sustancia no identificada, que puede asociarse por medio del tiempo de retención de HPLC de ácido glucónico. La conversión en sorbitol es mayor del 99 %, la selectividad de ácido láctico es mayor del 50 % en moles, con respecto a sorbitol. El 1,2-propanodiol que se genera como producto secundario puede recircularse a continuación y hacerse reaccionar adicionalmente para dar ácido láctico.

#### Ejemplo 5

El ejemplo ilustra la reacción que puede realizarse con el procedimiento de disacáridos, en particular de sacarosa, para dar los productos ácido láctico e hidrógeno, formándose 1,2-propanodiol sólo en trazas. En un recipiente con agitación de 2 litros resistente a la presión se disponen previamente 7,0 g del catalizador preparado anteriormente. La activación del catalizador tiene lugar tal como en el ejemplo 1. Después del enfriamiento del reactor se añaden sacarosa (52,9 g o 0,2 mol), NaOH (33,1 g o 0,8 mol) y agua (164,4 g). Se aplica una sobrepresión de hidrógeno de 8 bar. El contenido del reactor se calienta con agitación hasta la temperatura de reacción de 170 °C. La temperatura se mantiene constante durante cinco horas. El hidrógeno que se genera se evacua sucesivamente, de modo que la sobrepresión del reactor no supera 14 bar. En el producto líquido se analizan 0,4 mol de ácido láctico. Además se

# ES 2 397 565 T3

encuentra en el producto una sustancia no identificada, que puede asociarse por medio del tiempo de retención de HPLC de ácido glucónico. La conversión en sacarosa es mayor del 99 %, y la selectividad de ácido láctico es mayor del 57 % en moles, con respecto a sacarosa.

5

#### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales (lactatos), en el que al menos un compuesto de partida orgánico que presenta al menos tres átomos de carbono, que se selecciona de un alcohol primario de la fórmula general (l')

$$-\frac{|\beta|}{C} = \frac{OH}{C-H}$$
 (I')

y/o un aldehído de la fórmula general (I")

5

15

30

35

$$-\frac{\beta}{\Gamma} \frac{\alpha}{\Gamma} \frac{\alpha}{\Gamma} \frac{\alpha}{\Gamma} \frac{\alpha}{\Gamma}$$
 (I")

en el que el alcohol primario o el aldehído presenta un grupo hidroxilo en posición α con respecto a la función de alcohol primario o con respecto al grupo aldehído así como un grupo hidroxilo o un grupo éter en posición β con respecto a la función de alcohol primario o con respecto al grupo aldehído,

se hace reaccionar en presencia de un catalizador de metal de transición para dar ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) o sus sales (lactatos),

en el que como catalizador de metal de transición se utiliza un catalizador a base de cobre en forma de Cu<sup>0</sup> y/o un catalizador que contiene cobre en forma de Cu<sup>0</sup> y

en el que el procedimiento se realiza a una presión absoluta en el intervalo de 0,1 a < 20 bar y a temperaturas en el intervalo de 80 a 190 °C y en el que el procedimiento se realiza en condiciones de reacción básicas, ascendiendo la relación molar de OH utilizado con respecto a lactato o ácido láctico que se genera al menos a 1 : 1.

- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como catalizador de metal de transición se utiliza un catalizador a base de cobre en forma de Cu<sup>0</sup> y/o que contiene cobre en forma de Cu<sup>0</sup> en combinación con al menos un metal adicional, preferiblemente en combinación con zirconio, cobalto, níquel, plata, zinc, paladio, rutenio, platino y/o rodio.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** como catalizador de metal de transición se utiliza Cu<sup>0</sup>Zr<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>.
  - 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador se utiliza en forma activada, en particular en el que la activación se realiza bajo atmósfera de hidrógeno, en particular a una presión absoluta de 1 a 5 bar, preferiblemente de 2 a 3 bar.
    - 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza en presencia de al menos un promotor, en particular en presencia de un agente de formación de complejo para el ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) producido o sus sales (lactatos), preferiblemente en presencia de un metal alcalinotérreo, de manera especialmente preferente calcio y/o magnesio, en particular en el que el promotor se encuentra combinado con el catalizador, en particular está aplicado en el mismo, y/o en particular en el que el promotor está situado en la disolución de reacción.
- 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** para el caso en el que como compuesto de partida se utiliza el alcohol primario de la fórmula general (l'), la reacción tiene lugar con deshidrogenación simultánea, en particular en el que por 1 mol de ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico) generado o su sal (lactato) se genera 1 mol de hidrógeno.
- 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de partida presenta al menos tres átomos de carbono o un múltiplo del mismo, en particular dos, tres, cuatro o más unidades C3, en particular en el que en el caso de compuestos de partida de más de una unidad C3 la reacción tiene lugar con escisión molecular.
- 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación molar de OH utilizado con respecto a lactato o ácido láctico que se genera varía en particular en el intervalo de 1 : 1 a 10 : 1, preferiblemente de 1,05 : 1 a 5 : 1, de manera especialmente preferente de 1,1 : 1 a 2 : 1, de manera muy especialmente preferente de 1,1 : 1 a 1,5 : 1.
- 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el procedimiento se
   realiza con una selectividad con respecto a ácido láctico o lactato, calculada como relación porcentual de la cantidad de moles de ácido láctico o lactato formada con respecto a la cantidad de moles de compuesto de partida utilizada,

de al menos el 50 % en moles, en particular al menos el 55 % en moles, preferiblemente al menos el 60 % en moles.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de partida corresponde a la fórmula general (la)

OR, OH OH -C-C-C-H (Ia)

o a la fórmula general (lb)

5

10

15

20

35

$$-C$$
 $-C$  $-C$  $+C$  $H$  (Ib)

en las que en las fórmulas (la) y (lb) el resto  $R_1$ , independientemente uno de otro, designa en cada caso hidrógeno o un resto orgánico, preferiblemente hidrógeno, pudiendo seleccionarse el resto orgánico de uno o varios de los siguientes restos:

- un grupo alguilo:
- · un grupo arilo;
- · un grupo arilalquilo;
- · un grupo alquilarilo;
- un grupo polialcohólico (grupo poliol), en particular seleccionado de (i) grupos mono-, di- o poli-1,2,3-propanotriolilo (grupos mono-, di- o poliglicerol), preferiblemente grupos mono-, di- o poliglicerol lineales, ramificados y/o cíclicos con de 1 a 10 unidades de glicerol, o (ii) restos, en particular restos C3 o C6, de azúcares o derivados de azúcar, preferiblemente a base de hexosa.
- 25 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de partida corresponde a la fórmula general (la')

30 o a la fórmula general (Ib')

$$-\overset{OR_1OH}{-C}-\overset{O}{C}-\overset{O}{C}+\overset{O}{H}$$

en las que en las fórmulas (la') y (lb') el resto R₁ tiene el significado indicado anteriormente.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de partida corresponde a la fórmula general (la")

o a la fórmula general (lb")

5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de partida corresponde a la fórmula general

- en la que los restos R, R' y R", en cada caso independientemente uno de otro, designan hidrógeno; alquilo; opcionalmente arilo sustituido, en particular fenilo, hidroxifenol y alcoxifenilo, en particular metoxifenilo; arilalquilo; alquilarilo; halógeno, preferiblemente flúor.
- 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de
   partida corresponde a la fórmula general

- en la que los restos R, R' y R", en cada caso independientemente uno de otro, designan hidrógeno; alquilo; opcionalmente arilo sustituido, en particular fenilo, hidroxifenol y alcoxifenilo, en particular metoxifenilo; arilalquilo; alquilarilo; halógeno, preferiblemente flúor.
  - 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de partida se selecciona de
    - (i) 1,2,3-propanotriol (glicerol) y sus oligómeros (oligogliceroles) y polímeros (poligliceroles) lineales, ramificados o cíclicos;
    - (ii) gliceraldehído (2,3-hidroxipropionaldehído);

25

30

- (iii) azúcares y alcoholes de azúcar, en particular mono- y disacáridos, preferentemente a base de hexosas, de manera muy especialmente preferente sacarosa (sucrosa), glucosa, fructosa, galactosa, lactosa y maltosa, así como alcoholes de azúcar que pueden derivarse de los mismos, en particular sorbitol y manitol;
- (iv) polisacáridos, en particular a base de hexosas, preferentemente almidón y celulosa; así como sus mezclas.