

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DO
ÁCIDO LÁCTICO OPTICAMENTE PUROS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de ésteres do ácido láctico. Diz mais particularmente respeito a um processo melhorado de esterificação do ácido láctico com álcoois comportando 1 a 12 átomos de carbono.

Os processos clássicos para a preparação de lactato de metilo consistem em condensar o ácido láctico com metanol na presença de um ácido inorgânico tal como o ácido bórico, fosfórico e muito particularmente o ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico utilizado como catalisador da esterificação deve em seguida ser separado do lactato de metilo mediante neutralização com carbonato de sódio seguida de uma separação mediante filtração do sulfato de sódio produzido. O rendimento obtido, uma vez terminado o processo, em relação ao ácido láctico introduzido não ultrapassa geralmente 80%.

A indústria procurou modificar o agente de neutralização de modo a evitar a formação de sulfato de só-

4.

dio que tem tendência a entupir as colunas mas nenhum dos agentes de neutralização ensaiados (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio) permitiu atingir um processo satisfatório sob o ponto de vista industrial.

É igualmente conhecido da patente de invenção britânica nº 907 322, a realização da esterificação a uma temperatura de cerca de 150°C de modo a provocar a vaporização do lactato de metilo que é arrastado para a cabeça da coluna de esterificação ao mesmo tempo que o álcool.

Nas condições de esterificação descritas na patente de invenção GB nº 907 322, ou seja a cerca de 150°C, observa-se uma racemização do motivo láctico tanto mais importante quanto mais elevada for a temperatura. Por outro lado, o éster sai da cabeça da coluna misturado com o álcool e a água da reacção pelo que é necessário separá-lo.

Descobriu-se agora um novo processo para a preparação de lactato de metilo apresentando um grau de pureza surpreendente em um único enantiómero e um rendimento químico calculado para o ácido láctico contudo sempre excelente (superior a 98%).

Este processo consiste em efectuar uma esterificação do ácido láctico opticamente activo com um álcool comportando 1 a 12 átomos de carbono em um recinto fechado, a uma temperatura inferior a 140°C e na ausência de catalisador.

A vantagem deste processo em relação à patente de invenção GB 907 322 consiste em efectuar a esterificação sem destilar o éster na cabeça da coluna, o que evita os

problemas de obstrução devidos às impurezas do ácido láctico tais como os iões inorgânicos: sódio, magnésio, potássio, cálcio, os aminoácidos e as diversas proteínas. Com efeito, as diversas impurezas são solúveis na solução formada pelo éster e o excesso de álcool, enquanto no caso da patente de invenção GB nº 907 322 em que o éster e o álcool são eliminados na cabeça da coluna as impurezas precipitam e tapam rapidamente a coluna; experiências realizadas pela requerente demonstraram que em 5 dias é impossível fazer passar todo o líquido na coluna visto que ela está totalmente colmatada.

O problema foi circunscrito por HOECHST na sua patente de invenção DE 3 222 837 mediante adição de um dissolvente pesado (propanodiol e óxido de etileno com um peso molecular compreendido entre 400 e 2000) que permite solubilizar as impurezas do ácido láctico e os sub-produtos pesados resultantes da esterificação. Este processo resolve o problema da colmatagem mas a um custo que o torna não industrializável.

Outra vantagem do processo de acordo com a presente invenção em relação à patente de invenção GB 907 322 consiste em efectuar a esterificação a uma temperatura inferior o que reduz consideravelmente os problemas de racemização.

Permite além disso uma esterificação com álcoois pesados contendo mais de 2 átomos de carbono, o que não era permitido no processo da patente de invenção britânica anteriormente mencionada.

Os álcoois utilizados no processo de acordo com

a presente invenção são álcoois primários ou secundários alifáticos de cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas comportando 1 a 12 átomos de carbono. Os dióis podem ser também utilizados no processo de acordo com a presente invenção. Pode-se citar não limitativamente o metanol, o etanol, o isopropanol, o isobutanol, 2-etil-hexanol, o etilenoglicol, o ciclohexanol.

Quando os álcoois utilizados são álcoois alifáticos contendo mais de 4 átomos de carbono, adiciona-se com vantagem, quando da separação do álcool do meio reaccional mediante destilação, um agente que forma uma mistura azeotrópica com a água produzida pela esterificação, tal como por exemplo o tolueno, o benzeno, o xileno, o óxido de isopropilo, o óxido de butilo, o metil-butil terc.-éster, os hidrocarbonetos eventualmente clorados e o ciclohexano.

Para uma melhor utilização do processo de acordo com a presente invenção, prefere-se utilizar uma relação molar de álcool para ácido láctico compreendida entre 1, 3 e 4. No caso dos álcoois pesados comportando mais de 4 átomos de carbono a relação molar será próxima de 1,3 e no caso de álcoois mais leves será vizinha de 4.

É evidente que o álcool em excesso será separado e reciclado para uma nova esterificação.

A quantidade do agente que forma uma mistura azeotrópica com a água será calculada pelo entendimento na matéria de modo a eliminar toda a água formada durante a esterificação. Esta quantidade variará pois em função do agente escolhido e da quantidade de ácido láctico introduzida.

A presente invenção será descrita mais completamente a fim de detalhar o funcionamento de acordo com o desenho anexo.

Em um reactor ou uma coluna de esterificação com a referência R introduz-se o álcool (B) e o ácido láctico (A) opticamente activo. Aquece-se o reactor a uma temperatura compreendida entre 90° e 140°C (de preferência entre 95° e 130°C) durante 5 a 12 horas e de preferência durante cerca de 8 horas. O álcool fervente assegura a mistura do meio reaccional.

Após o período de esterificação introduz-se a mistura obtida em uma coluna "com pratos fundos" (C_2) em que se introduziu também um excesso de álcool sobreaquecido (B) quando este último contém no máximo 4 átomos de carbono ou um agente que forme uma mistura azeotrópica com a água quando o álcool contém mais de 4 átomos de carbono. Entende-se por "coluna com pratos fundos" qualquer coluna que permite um contacto prolongado entre dois líquidos ou um gás e um líquido introduzidos em contra-corrente um em relação ao outro.

Na cabeça da coluna C_1 sobreposta à coluna C_2 elimina-se uma mistura de água/álcool ou uma mistura de água-álcool-mistura azeotrópica quando se utiliza um tal agente.

É evidente que para a compreensão do processo de acordo com a presente invenção, o reactor ou a coluna R e as colunas C_1 e C_2 estão diferenciados, mas a presente invenção não se deve reduzir a este tipo de instalações; ela cobre qualquer tipo equivalente de instalação que permita

um contacto mesmo em uma só unidade de um álcool e de ácido láctico e a alimentação do álcool em excesso e da água formada durante a esterificação.

A água e o álcool ou a água, o álcool e o agente que forma uma mistura azeotrópica com a água serão separados de acordo com qualquer método clássico conhecido dos entendidos na matéria em uma coluna C_6 . O álcool puro e anidro que sai da coluna C_6 é reintroduzido no recinto fechado R.

O éster láctico bruto recuperado na base da coluna C_2 contém uma quantidade importante de polilactatos ácidos polilácticos de sais inorgânicos e de proteínas. Introduce-se em uma coluna C_3 a fim de eliminar qualquer álcool residual e os vestígios eventuais do agente que forma uma mistura azeotrópica sob pressão reduzida.

Após destilação introduz-se o resíduo em uma coluna (C_4) a fim de separar o éster (D) mediante destilação sob pressão reduzida compreendida entre cerca de 10^4 e 10^2 Pascal.

Após destilação do éster os sais inorgânicos precipitam e eliminam-se mediante simples decantação em um recinto fechado E.

Os polilactatos residuais despolimerizam-se mediante tratamento com água e/ou com álcool em um recinto fechado 5 a uma temperatura compreendida entre 100° e 160° C e de preferência a cerca de 130° C.

A água, o álcool ou a mistura de água/álcool que servem como agente de despolimerização contém de prefe-

rência 0 a 20% em peso de álcool para os álcoois pesados contendo mais de quatro átomos de carbono de modo a manter uma fase homogênea. Esta mistura água/álcool pode com vantagem provir da coluna C₁.

Este tratamento de polilactatos dura com vantagem 1 a 3 horas.

A quantidade da mistura de água/álcool em relação à quantidade de polilactatos a despolimerizar está compreendida com vantagem entre 10% e 35% em peso.

Depois desta etapa de tratamento dos polilactatos obtém-se uma mistura de ácido láctico/álcool contendo uma pequena quantidade de compostos francamente polimerizados que é recirculada no recinto fechado R.

A presente invenção será mais completamente descrita com a ajuda dos exemplos seguintes que não devem ser considerados como limitativos do processo de acordo com a invenção. Compreende todos os meios que constituem equivalentes técnicos dos meios descritos.

EXEMPLO 1

Em uma cuba de esterificação aquecida tendo um volume de 100 mle a que se sobrepõe uma coluna de destilação que transborda em uma coluna com pratos fundos, alimenta-se em regime contínuo 20 g/hora de ácido láctico hidratado com 80% de ácido láctico e 20 g/hora de metanol aquecendo-se para se atingir uma temperatura compreendida entre 95° e 130°C. Na base da coluna com pratos fundos sopra-se 30 g/hora de metanol que se vaporiza previamente a 120 - 150°C.

Recupera-se na cabeça da coluna uma mistura de metanol e de água que se regenera ao estado de metanol anidro por destilação. Na base da coluna com pratos fundos, obtém-se uma mistura de metanol, lactato, ácido láctico e polímeros lácticos (caudal 40 g/hora). Rectifica-se esta mistura sob pressão reduzida, o que permite recuperar o lactato de metilo [P.E. $72^{\circ}\text{C}/6600\text{ Pa}$ (50 Torr) (caudal 18 g/hora)]. Adiciona-se aos polímeros lácticos e ao ácido láctico (caudal 12 g/hora) metanol hidratado ou não (caudal 6 g/hora) e aquece-se a $130^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas e recirculam-se na cuba de esterificação.

O rendimento obtido em lactato de metilo/ácido láctico é superior a 98%. A pureza óptica do éster não é alterada em relação à do ácido utilizado.

EXEMPLO 2

Na mesma aparelhagem que se descreveu no exemplo 1, alimenta-se na cuba 20 g/hora de ácido láctico hidratado (80% de ácido) e 20 g/hora de isopropanol mantendo-se sempre a sua temperatura compreendida entre 95° e 130°C . Na base da coluna com pratos fundos sopra-se 30 g/hora de vapor de isopropanol a $120^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$.

Na cabeça da coluna recupera-se o isopropanol húmido que se regenera de um modo clássico com um arrastador de água. Na base da coluna com pratos fundos recupera-se 50 g/hora de uma mistura de isopropanol e ácido láctico, polímero láctico e lactato. Rectifica-se esta mistura sob pressão reduzida para se recuperar o isopropanol e depois o

lactato de isopropilo (23 g/hora) [P.E.: 95°C sob 6600 Pa (50 Torr)]. Adiciona-se aos polímeros lácticos e ácido láctico (caudal 32 g/hora) isopropanol hidratado ou não (caudal 10 g/hora) e aquece-se até a uma temperatura compreendida entre 130° - 140°C durante 3 horas e recircularam-se na cuba de esterificação.

O rendimento obtido em lactato de isopropilo/ácido láctico é de 98%. A pureza óptica do éster não é alterada em relação à do ácido.

EXEMPLO 3

No exemplo seguinte as partes são partes em peso.

Utiliza-se um balão de três tubuladuras de vidro a que se sobrepõe uma coluna de Vigreux com condensador e tiragem. Aquece-se o balão electricamente com regulação de temperatura; pode-se alimentar com uma bomba peristáltica ciclohexano em regime contínuo.

a) Introduce-se: - 2 partes de ácido láctico a 81% (2 moles)

- 3 partes de etil-hexanol.

Mantém-se a 120°C no balão durante 3 horas, soprando sempre 6 partes de ciclohexano. A acidez do banho passa de 4,3 para 1 equivalente de ácido/kg. O ciclohexano condensado contém:

. 0,6 parte de água.

b) Destila-se o conteúdo do balão "in situ",

sob vazio progressivo: o resto de ciclohexano, depois o etil-hexanol e depois o lactato de etil-hexilo. Este passa a uma temperatura compreendida entre 96° e 100°C sob 200 Pa (1,5 Torr). Interrompe-se a 120°C na base da cuba. Resta:

- . 1 parte do resíduo

(mistura de ácido láctico/poliláctico e lactato/polilactato).

A análise das fracções mostra que se recuperou:

- . 1,2 parte de etil-hexanol,
- . 2,2 partes de lactato de etil-hexilo.

c) Coloca-se o resíduo em um pequeno autoclave em inox de 500 ml com:

- . 0,2 parte de água

Aquece-se sob agitação durante 3 horas a 135°C. A acidez passa de 1,1 para 3,6 equivalentes de ácido/kg.

d) Com o resíduo hidrolisado, coloca-se no balão de reacção:

- . 2 partes de ácido láctico,
- . 3 partes de etil-hexanol.

Aquece-se como se descreveu no ponto a) soprando o ciclohexano. Durante 3 horas a acidez passa de 3 para 0,8 equivalentes/kg e condensa-se:

- . 0,7 parte de água

e) Destila-se de acordo com o descrito no ponto b) e recupera-se:

- . 1,2 partes de etil-hexanol
- . 3,1 partes de lactato de etil-hexilo

Resta 1,2 partes de resíduo.

f) A análise (saponificação e cromato) mostra que o resíduo contém 80% de ácido láctico potencial (portanto recuperável pelas hidrólises seguintes):

Para 4 moles de ácido adicionado, obteve-se 2,75 moles de lactato de etil-hexilo e resta 1,10 mole de ácido láctico.

O rendimento químico é portanto próximo de 96%.

EXEMPLO 4

Utiliza-se a mesma aparelhagem e o processo descrito no exemplo 3.

a) Introduz-se:

- . 2 partes de ácido láctico a 31% (2 moles)
- . 3,5 partes de etanodiol.

Mantém-se à temperatura de 120°C durante 4 horas soprando ciclohexano.

Este arrasta:

- . 0,7 parte de água.

A acidez do banho passa de 3 para 0,9 equivalente de ácido por kg.

b) Destila-se de acordo com o descrito em b) do exemplo 3. O monolactato de etanodiol passa a 120 - 125°C

sob 120 Pascal (1 Torr).

Nas fracções recupera-se:

- . 2,7 partes de etanodiol,
- . 1,1 parte de monolactato de etanodiol.

Resta uma parte de resíduos pesados constituídos por dilactato, polilactato e ácidos polilácticos (acima de 135°C na base).

c) Hidrolisa-se o resíduo durante 3 horas a 135°C em autoclave com 0,2 parte de água.

A acidez passa de 0,7 para 3,90 equivalentes de ácido/kg.

d) Adiciona-se o hidrolisado a:

- . 3 partes de ácido láctico e
- . 2 partes de etanodiol.

Após 5 horas de esterificação a 120°C, a acidez passa de 4,3 para 1 equivalente de ácido/kg.

0 ciclohexano arrasta:

- . 1 parte de água

e) Destila-se de acordo com o descrito em b).

Recupera-se:

- . 1,3 parte de etanodiol,

. 1,9 parte de monolactato de etano-
diol.

Resta um resíduo rico em dilactato de 2 partes.

f) A análise mostra que este resíduo contém 79% de ácido láctico potencial. Para 5 moles de ácido láctico utilizado, recuperou-se pois 3 moles de monolactato de etanodiol. O rendimento é portanto próximo de 97%.

N.B. há interesse em realizar o processo com um grande excesso de etanodiol, como na primeira realização, senão produz-se muito diéster para recircular e hidrolisar como os polilactatos. Por outro lado, este diéster é difícil de separar do monoéster por destilação.



R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para a preparação de lactatos de alquilo opti-
camente puros mediante condensação de um enantiômero do ácido lác-
tico (A) com um álcool (B) comportando 1 a 12 átomos de carbono,
caracterizado pelo facto:

- de se efectuar a condensação do ácido láctico (A) com um ex-
cesso de álcool (B) em pelo menos um recinto fechado, na
ausência de catalisador e a uma temperatura inferior a 140°C ,
- de se eliminar o álcool mediante arrastamento ou o excesso
de álcool e de água produzida pela reacção de esterificação
por intermédio de um agente de arrastamento sem se arrastar
o éster,
- de se eliminar em pelo menos um recinto fechado distinto o
resto do álcool e de se separar o éster mediante destilação
sob pressão reduzida,

- de se tratar em um último recinto fechado o resíduo obtido após destilação do éster com uma mistura de água e álcool e de se introduzir a mistura resultante do referido tratamento em um recinto fechado de esterificação.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se utilizar uma relação molar de álcool para ácido láctico compreendida entre 1,3 e 4.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o álcool entre metanol, etanol, isopropanol, etil-hexanol e etanodiol.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente de arrastamento ser um composto que forma uma mistura azeotrópica com a água.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de se escolher o agente de arrastamento entre tolueno, benzeno, xileno, óxido de isopropilo, óxido de butilo, metil-butyl terc.-éter e ciclohexano.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o agente de arrastamento ser o ciclohexano.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de no último recinto fechado se tratar o resíduo com a mistura água/álcool e de a esterificação ter lugar a uma temperatura compreendida entre 100° e 150°C e de preferência a cerca de 130°C,

Lisboa, 12 de Abril de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

M. J. L. L.

RESUMO

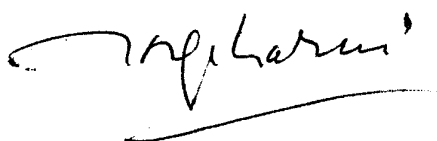
"Processo para a preparação de ésteres do
ácido láctico opticamente puros"

Descreve-se um processo para a preparação de lactatos de alquilo opticamente puros mediante condensação de um enantiómero do ácido láctico (A) com um álcool (B) comportando 1 a 12 átomos de carbono, caracterizado pelo facto:

- de a condensação do ácido láctico (A) com um excesso de álcool (B) se efectuar em pelo menos um recinto fechado na ausência de catalisador e a uma temperatura inferior a 140°C, de se eliminar mediante arrastamento o álcool ou com um agente de arrastamento o excesso de álcool e de água produzida pela reacção de esterificação sem se arrastar o éster,
- de se eliminar em pelo menos um recinto fechado distinto o resto do álcool e de se separar o éster mediante destilação sob pressão reduzida,
- de se tratar em um último recinto fechado o resíduo obtido após destilação do éster com uma mistura de água e álcool e de se introduzir a mistura resultante do referido tratamento em um recinto fechado de esterificação.

Lisboa, 12 de Abril de 1988

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

