



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0904364-0 B1



(22) Data do Depósito: 10/11/2009

(45) Data de Concessão: 30/10/2018

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO E ÁCIDO 2-HIDRÓXI-3-BUTENÓICO OU ÉSTERES DOS MESMOS

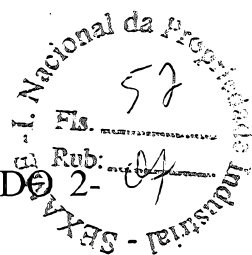
(51) Int.Cl.: C07C 51/353; C07C 59/08; C07C 59/42; C07C 69/68; C07C 69/732.

(30) Prioridade Unionista: 11/11/2008 DK PA 2008 01556; 19/06/2009 DK PA 2009 00757.

(73) Titular(es): HALDOR TOPSOE A/S.

(72) Inventor(es): ESBEN TAARNING; SARAVANAMURUGAN SHUNMUGAVEL; MARTIN SPANGSBERG HOLM.

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO E ÁCIDO 2-HIDRÓXI-3-BUTENÓICO ou ÉSTERES DOS MESMOS. Um processo para a produção de ácido láctico e ácido 2-hidróxi-3-butenóico ou ésteres dos mesmos por conversão de glicose, frutose, sacarose, xilose e glicolaldeído dissolvidos em um solvente na presença de um catalisador ácido de Lewis sólido.

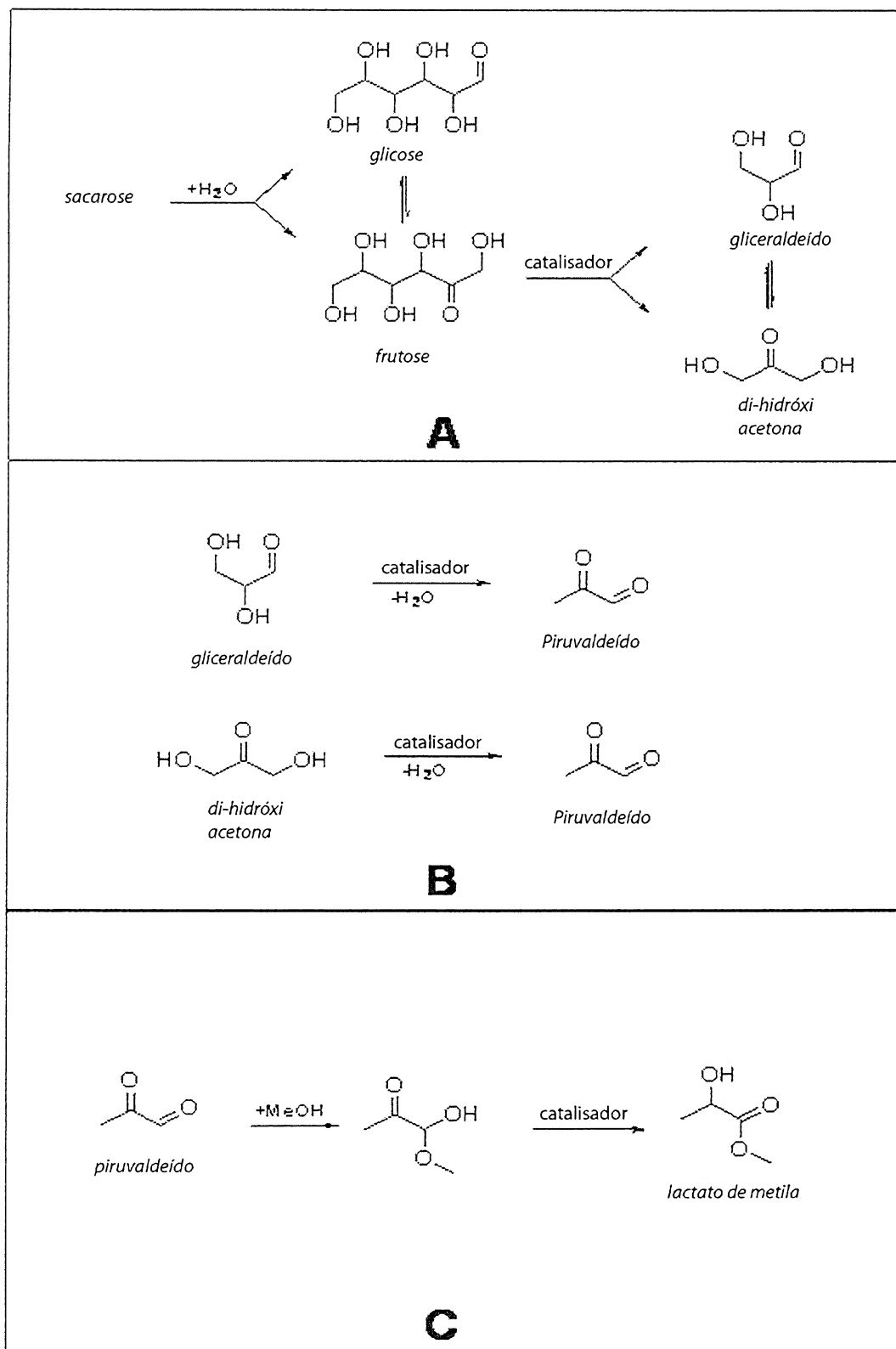


"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO E ÁCIDO 2-HIDRÓXI-3-BUTENÓICO OU ÉSTERES DOS MESMOS"

A presente invenção refere-se à preparação de compostos de ácido α -hidróxi carboxílico por conversão catalítica de carboidratos e material de tipo carboidrato. Em particular, a invenção é um processo para a preparação de compostos de ácido láctico como um produto principal e ácido 2-hidróxi-3-butenóico como um subproduto valioso a partir de glicose, frutose, sacarose, xilose ou glicolaldeído na presença de um zeólito ácido de Lewis sólido.

O ácido láctico é um produto químico importante que é usado para a produção de polímeros biodegradáveis e solventes. A produção industrial de ácido láctico é baseada na fermentação anaeróbica de glicose e sacarose usando fermentação microbiana. As complicações principais associadas com este processo são necessidade de neutralizar o ácido láctico com uma quantidade estequiométrica de base durante o processo de fermentação e um trabalho com uso intensivo de energia de ácido láctico a partir do caldo de fermentação aquoso.

Os Requerentes verificaram agora de modo surpreendente que os zeólitos ácidos de Lewis, como Sn-Beta, mostram uma atividade e seletividade surpreendentemente elevadas para uma conversão de carboidratos ou compostos de tipo carboidrato como sacarose, glicose, frutose, xilose e glicolaldeído em ésteres de ácido láctico e ácido 2-hidróxi-3-butenóico de acordo com o seguinte esquema de reação:



Parte A: hidrólise de sacarose e fragmentação para formar açúcares de triose (di-hidróxiacetona e gliceraldeído). Parte B: desidratação dos açúcares de triose para formar metil glicoxal. Parte C: adição de metanol

para metil glyoxal para formar um hemiacetal seguido por isomerização redox do hemiacetal para produzir lactato de metila.

Seguindo a descoberta acima, esta invenção é um processo para a produção de ácido láctico e ácido 2-hidróxi-3-butenóico ou ésteres dos mesmos por conversão de glicose, frutose, sacarose, xilose ou glicolaldeído dissolvidos em solvente na presença de um catalisador ácido de Lewis sólido.

Um catalisador ácido de Lewis sólido utilizável é um material de zeotipo, preferivelmente contendo um metal tetravalente sendo incorporado em sua estrutura, como Sn, Pb, Ge, Ti, Zr e/ou Hf. Mais preferivelmente, o material de zeotipo contém Sn tetravalente e/ou Ti.

O material de zeotipo tem preferivelmente a estrutura tipo BEA, MFI, MEL, MTW, MOR, LTL ou FAU, como zeólito beta e ZSM-5. Um material de zeotipo ainda preferido é TS-1. Outros catalisadores utilizáveis são materiais ácidos de Lewis amorfos mesoporosos, preferivelmente com a estrutura tipo MCM-41 ou SBA-15.

Ácido láctico e ácido 2-hidróxi-3-butenóico são preparados em uma solução aquosa dos açúcares contendo o catalisador. Quando os produtos desejados são os ésteres dos ácidos, o solvente é um álcool, como metanol e etanol, opcionalmente misturados com um solvente secundário.

O solvente secundário pode ser água, sulfóxido de dimetila ou um solvente de hidrocarboneto.

Os ésteres superiores de ácido láctico e ácido 2-hidróxi-3-butenóico podem ser preparados pelo uso de álcoois superiores como solvente. Por exemplo, lactato de etila e 2-hidróxi-3-butenato de etila são preparados usando etanol e/ou uma mistura de etanol e um solvente secundário, como água no caso de 96% etanol. Similarmente, ésteres de *i*-propila são preparados quando 2-propanol é usado como o solvente e os ésteres de *n*-butila são preparados pelo uso de 1-butanol como o solvente.

As reações acima de acordo com a invenção podem ser conduzidas em um reator de batelada ou fluxo em temperaturas na faixa de 50-300°C, preferivelmente 100-220°C e o mais preferido entre 140 e 200°C.

EXEMPLOS

Exemplos 1-5 ilustram um processo para uma conversão de sacarose, glicose, frutose, xilose e glicolaldeído em metanol para formar lactato de metila e 2-hidróxi-3-butenato de metila usando Sn-BEA como o catalisador.

Exemplo 1

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2250 g de sacarose (0,6576 mmol), 121,3 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,2 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 1,74 mmol de lactato de metila é formado (66%) junto com 0,022 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (1 %).

Exemplo 2

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2251 g de glicose (1,250 mmol), 119,3 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,3 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 1,02 mmol de lactato de metila é formado (41 %) junto com 0,051 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (3 %).

Exemplo 3

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2251 g de frutose (1,250 mmol), 120,0 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 162,0 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 1,07 mmol lactato de metila é formado (43 %) junto com 0,068 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (4 %).

Exemplo 4

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2251 g de xilose (1,500 mmol), 121,8 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,0 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,75 mmol de lactato de metila é formado (30 %) junto com 0,049 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (3 %).

Exemplo 5

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2254 g de glicolaldeído (3,755 mmol), 119,5 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,0 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,40 mmol

de lactato de metila é formado (16 %) junto com 0,47 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (25 %).

Exemplos 6-9 ilustram o uso de diferentes catalisadores de ácido de Lewis em um processo para a conversão de sacarose em metanol para formar lactato de metila e 2-hidróxi-3-butenato de metila.

Exemplo 6

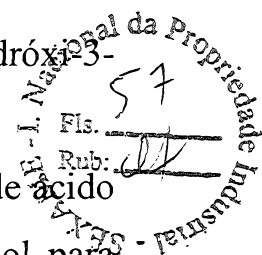
Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2251 g de sacarose (0,6575 mmol), 121,0 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,0 mg Sn-MFI (preparado de acordo com método A em Mal et al, *Micro. Mater.*, 12, **1997**, 331-340). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,973 mmol de lactato de metila é formado (37 %) junto com 0,006 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (0,3 %).

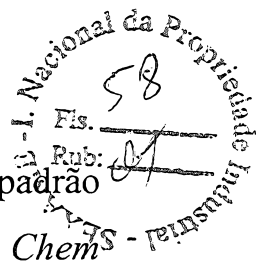
Exemplo 7

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2247 g de sacarose (0,6564 mmol), 111,5 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 165,1 mg Sn-SBA-15 (preparado de acordo com *Micro. Meso. Mater.*, 112, **2008**, 97 usando SnCl₄*5H₂O como a fonte de estanho). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 24 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,55 mmol de lactato de metila é formado (21 %) junto com 0,002 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (0,1 %).

Exemplo 8

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de





metanol, 0,2261 g de sacarose (0,6605 mmol), 118,3 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,2 mg Zr-BEA (preparado de acordo com *Chem Commun*, **2003**, 2734). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,977 mmol de lactato de metila é formado (37 %) junto com 0,036 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (2 %).

Exemplo 9

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2255 g de sacarose (0,6587 mmol), 120,0 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 163,0 mg Ti-BEA (preparado de acordo com Blasco et al., *Chem Commun*, **1996**, 2367-2368). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,922 mmol de lactato de metila é formado (35 %) junto com 0,028 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (1,4 %).

Exemplos 10-14 ilustram um processo para uma conversão de sacarose em diferentes solventes usando Sn-BEA como o catalisador.

Exemplo 10

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de água, 0,2256 g de sacarose (0,6590 mmol), e 160,7 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. Análise HPLC da mistura de reação mostra que 0,791 mmol de ácido láctico é formado (30 %).

Exemplo 11

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de etanol, 0,2252 g de sacarose (0,6578 mmol), 118,9 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,0 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 1,03 mmol de lactato de etila é formado (39 %) junto com 0,316 mmol 2-hidróxi-3-butenato de etila (16 %).

Exemplo 12

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de 2-propanol, 0,2249 g de sacarose (0,6569 mmol), 119,7 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 159,7 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,68 mmol de lactato de isopropila é formado (26 %) junto com 0,237 mmol 2-hidróxi-3-butenato de isopropila (12 %).

Exemplo 13

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de 1-butanol, 0,2249 g de sacarose (0,6569 mmol), 121,0 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,5 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,68 mmol

de lactato de *n*-butila é formado (26 %) junto com 0,164 mmol 2-hidróxi-3-butenato de *n*-butila (8 %).

Exemplo 14

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,05 g de metanol e 0,1988 g de água, 0,2252 g de sacarose (0,6578 mmol), 122,6 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 160,7 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 1,47 mmol de lactato de metila é formado (56 %) junto com 0,065 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (3 %).

Exemplo 15 ilustra a re-utilização em potencial do catalisador de Sn-BEA.

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 16,07 g de metanol, 0,4504 g de sacarose (1,316 mmol), 115,2 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 320,8 mg Sn-BEA (preparado de acordo com patente US 6.306.364). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 3,158 mmol de lactato de metila é formado (60%) junto com 0,0513 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (1,3%).

O catalisador usado foi secado a 100°C durante a noite e calcinado a 480°C durante 10 horas alcançado com uma rampa de aquecimento de 2°C/min.

Dos originais 320,8 mg de catalisador 0,2996 g foi recuperado após o procedimento de calcinação. O catalisador de 0,2996 g é carregado em

uma autoclave (microclave de 50 cm³) junto com 14,94 g metanol, 0,1190 g naftaleno e 0,4206 g de sacarose. A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 3,293 mmol de lactato de metila são formados (67 %) junto com 0,0885 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (2,4 %).

O procedimento de regeneração foi repetido uma terceira, quarta e quinta vez.

No terceiro ciclo, 0,2665 g de catalisador é usado junto com 13,29 g metanol, 0,1229 g naftaleno e 0,3740 g sacarose. A análise de GC da mistura de reação mostra que 3,016 mmol de lactato de metila é formado (69%) junto com 0,1180 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (3,6 %).

No quarto ciclo, 0,2328 g de catalisador é usado junto com 11,60 g metanol, 0,1207 g naftaleno e 0,3267 g sacarose. A análise de GC da mistura de reação mostra que 2,520 mmol de lactato de metila é formado (66 %) junto com 0,1088 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (3,8 %).

No quinto ciclo, 0,2157 g de catalisador é usado junto com 10,70 g metanol, 0,1238 g naftaleno e 0,3027 g sacarose. A análise de GC da mistura de reação mostra que 2,335 mmol de lactato de metila é formado (66 %) junto com 0,0902 mmol 2-hidróxi-3-butenato de metila (3,4 %).

Exemplos 16 e 17 ilustram um processo em leito fixo para a conversão de frutose em metanol para dar uma mistura de lactato de metila e 2-hidróxi-3-butenato de metila usando Sn-BEA e TS-1.

Exemplo 16

Um reator de fluxo tampão é carregado com 1,0 g de Sn-BEA e pressurizado com nitrogênio. O reator é aquecido a 170°C e uma alimentação consistindo de 11,0 g de frutose dissolvida em 500 ml de metanol é passada

através do reator a uma taxa de 1,0 ml/minuto. A solução de metanol resultante é coletada e analisada. A análise da fração coletada entre a segunda e a terceira hora por GC-MS (dureno foi usado como o padrão externo) mostra que 31% lactato de metila é formado junto com 7% 2-hidróxi-3-butenato de metila.

Exemplo 17

Um reator de fluxo tampão é carregado com 3,0 g de TS-1 (1,53 % em peso Ti). O reator é aquecido a 170°C e uma alimentação consistindo de 5,0 % em peso de frutose em metanol é passada através do reator a uma taxa de 0,50 ml/minuto. A solução de metanol resultante é coletada e analisada. A análise da fração coletada entre a primeira e a segunda hora por GC-MS (dureno foi usado como padrão externo) mostra que 27,3% lactato de metila é formado junto com 2,2% 2-hidróxi-3-butenato de metila.

Exemplo 18-21

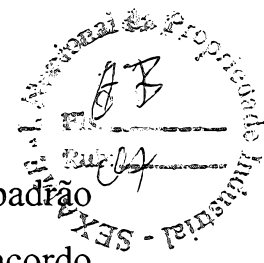
Exemplos de comparação usam catalisadores convencionais e não são destinados como exemplos de acordo com a invenção.

Exemplo 18

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2264 g de sacarose (0,6613 mmol), 118,7 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 162,0 mg Si-BEA (preparado de acordo com Zhu et al., *J. Catal.*, 227, 2004, 1-10). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,046 mmol de lactato de metila é formado (7 %). Não foi formado 2-hidróxi-3-butenato de metila.

Exemplo 19

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de



metanol, 0,2250 g de sacarose (0,6572 mmol), 119,1 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 159,7 mg Al-BEA (Si:Al 65:1, preparado de acordo com Zhu et al., *J. Catal.*, 227, **2004**, 1-10). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que não foi formado lactato de metila.

Exemplo 20

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2251 g de sacarose (0,6575 mmol), 119,1 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente 160,0 mg de nanopó de SnO₂ (Sigma-Aldrich) são adicionados. A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,105 mmol de lactato de metila é formado (4 %). Não foi formado 2-hidróxi-3-butenato de metila.

Exemplo 21

Uma autoclave (microclave de 50 cm³) é carregada com 8,0 g de metanol, 0,2259 g de sacarose (0,6599 mmol), 117,7 mg naftaleno (padrão interno) e finalmente com 7,4 mg SnCl₄*5H₂O (0,021 mmol, a mesma quantidade de estanho é usada como para os exemplos com Sn-Beta). A autoclave é fechada, carregada com 20 bar de argônio e aquecida a 160°C. Após a temperatura alcançar 100°C, inicia-se o agitador mecânico (500 rpm) e a mistura é aquecida durante 20 horas sob estas condições. A análise de GC da mistura de reação mostra que 0,607 mmol de lactato de metila é formado (23%). Não foi formado 2-hidróxi-3-butenato de metila.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ácido láctico e ácido 2-hidróxi-3-butenóico ou ésteres dos mesmos por conversão de glicose, frutose, sacarose, xilose ou glicolaldeído dissolvidos em um solvente na presença de um catalisador ácido de Lewis sólido, caracterizado em que o catalisador é um material de zeotipo com propriedades ácidas de Lewis, contendo metais tetravalentes selecionados dentre Sn, Pb, Ge, Ti, Zr e/ou Hf incorporados na estrutura.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de zeotipo tem uma estrutura tipo BEA, MFI, MEL, MTW, MOR, LTL, FAU.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o material de zeotipo tem incorporado em sua estrutura Sn tetravalente.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente é água.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado dentre um álcool C₁ a C₄.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o solvente ainda contém um solvente secundário.