

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da  
Propriedade Intelectual  
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional  
**WO 2013/023257 A1**

(43) Data de Publicação Internacional  
21 de Fevereiro de 2013 (21.02.2013) **WIPO | PCT**

(51) Classificação Internacional de Patentes :  
C07C 59/08 (2006.01) C07C 51/16 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :  
PCT/BR2011/000290

(22) Data do Depósito Internacional :  
18 de Agosto de 2011 (18.08.2011)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade :  
PI 1004306-3  
18 de Agosto de 2011 (18.08.2011) BR

(71) Requerentes (para todos os Estados designados, exceto US) : **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile n° 65, Centro, CEP: 20035-900 Rio de Janeiro, RJ (BR). **INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA - INT** [BR/BR]; Avenida Venezuela n° 82 - Centro, CEP: 20081-312 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil (BR).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) : **FRAGA, Marco André** [BR/BR]; Rua Gago Coutinho n° 26 - apt. 608, Laranjeiras, CEP: 22221-070, Rio de Janeiro - RJ - Brasil (BR). **DE ALBUQUERQUE, Elise Mota** [BR/BR]; Rua Fábio da Luz n° 275 - Bloco 04 - apt. 605, Méier, CEP: 20720-350, Rio de Janeiro - RJ - Brasil (BR). **CANDIDO, Robert Amaral** [BR/BR]; Rua Coronel Moreira César n° 81, apt. 1002, Icaraí, CEP: 24230050, Niterói - RJ - Brasil (BR).

(74) Mandatário : **BARATELLI, Fernando Junior**; Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras, Avenida Horácio Macedo, 950 - Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP: 21941-915 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : OXIDATIVE CATALYTIC PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF LACTIC ACID

(54) Título : PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO LÁTICO

(57) Abstract : The current industrial processes for producing lactic acid are fermentative, with the use of lactic bacteria which require large volumes and generate large quantities of liquid waste that need to be treated. Chemical literature also mentions the use of homogeneous catalytic reaction systems, which also have problems that likewise have an impact on the costs, due to higher demands related to monitoring the process and the type of reactor that is required. The processes carried out to date based on hydrogenolysis, isomerization and oxidation reactions are therefore not ideal, due to the considerable production of subproducts, mainly pyruvic acid and acetic acid, and low yields of lactic acid. Lactic acid can also be produced by the chemical transformation of other sources besides starch, which are equally renewable. The present invention provides an oxidative process for producing lactic acid, wherein the reaction with pure oxygen or oxygen mixed with air occurs below 100°C and with autogenous pressure, using a noble metal catalyst supported on a metal oxide. The process uses 1,2-propanediol as the raw material, derived from the hydrogenolysis reaction of glycerin, and yields of over 70% of lactic acid and below 30% of subproducts, pyruvic acid and acetol, are achieved.

(57) Resumo : Os processos industriais correntes para produção do ácido láctico são fermentativos, utilizando bactérias lácticas que exigem grandes volumes e geram grandes quantidades de resíduo líquido a ser tratado. A literatura química também reporta o uso de sistemas de reação com catalise homogênea, que também possuem problemas que impactam igualmente nos custos, devido às maiores exigências quanto ao controle do processo e ao tipo de reator necessário. Deste modo, os processos até agora realizados baseados em reações de hidrogenólise, isomerização e oxidação são falhos, devido à considerável formação de subprodutos, principalmente ácido pirúvico e ácido acético e baixo rendimento a ácido láctico. O ácido láctico pode também ser obtido pela transformação química de outras fontes além do amido, mas igualmente renováveis. A presente invenção proporciona um processo oxidativo para a produção de ácido láctico, no qual a reação com oxigênio puro ou misturado com ar ocorre abaixo de 100°C e com pressão autógena, empregando um catalisador de metal nobre suportado em um óxido metálico. O processo emprega como matéria prima 1,2-propanodiol, derivado da reação de hidrogenólise da glicerina, e alcança rendimentos superiores a 70% de ácido láctico e menos de 30% em subprodutos, ácido pirúvico e acetol.



WO 2013/023257 A1

## PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO LÁTICO

### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de ácido lático pela oxidação seletiva do 1,2-propanodiol. A presente invenção ensina um processo oxidativo com rendimentos superiores a 70%, para a produção de ácido lático a partir do 1,2-propanodiol, em meio alcalino, em baixa temperatura e pressão atmosférica ou autógena, empregando um catalisador de metal nobre suportado em óxido metálico.

### 10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O ácido lático é apontado como um dos insumos importantes para a indústria petroquímica, pois além de ser usado na obtenção de materiais biodegradáveis é sintetizado a partir de fontes renováveis, como a glicose de milho, melaços e soro de queijos.

15 Os processos industriais correntes são fermentativos, utilizando bactérias láticas. Esses microorganismos usados no processo possuem requerimentos complexos de fatores de crescimento, necessitando de vitaminas e aminoácidos para seu cultivo. Além disso, os processos fermentativos são demorados, exigem grandes volumes e geram grandes quantidades de resíduo líquido a ser tratado.

O ácido lático pode também ser obtido pela transformação química de outras fontes além do amido, mas igualmente renováveis. Nesse sentido, algumas propostas empregam a glicerina num processo onde a reação ocorre em meio alcalino, em fase homogênea e sob condições hidrotérmicas. Embora os rendimentos de ácido lático atinjam cerca de 90%, as reações ocorrem em temperaturas muito altas (300°C) e pressões bastante elevadas. Essas condições conduzem a processos de alto custo, pois, além do alto gasto com energia, exigem equipamentos construídos com materiais especiais, a fim de evitar a corrosão dos reatores decorrente da elevada concentração de hidróxido.

O documento EP 2100871 ensina o uso como matéria prima, de compostos orgânicos com três átomos de carbono, sendo formados por um álcool primário ou um aldeído que contenham um grupamento hidroxila na posição alfa em relação à hidroxila do álcool primário ou à carbonila do aldeído. Utilizando-se essa classe de insumos, que inclui o 1,2-propanodiol, o processo catalítico se baseia em uma reação de hidrogenólise ocorrendo, portanto, na presença de hidrogênio e sendo necessário o uso de temperaturas da ordem de 90°C a 170°C. Durante o processo é gerado ainda mais hidrogênio, sendo vital evitar sua reação com o oxigênio do ar. Para isso, o documento deixa clara a necessidade do controle da atmosfera do reator, sendo indicadas etapas adicionais para purga do sistema com nitrogênio, tornando o controle do processo mais complexo. Além disso, é reportada a formação de subprodutos como ácido acético e ácidos alifáticos superiores.

Processos de hidrogenólise similares ao descrito acima são divulgados na literatura científica (E.P. Maris, W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, *J. Catal.* 215 (2007) 281-294 e E.P. Maris, R.J. Davis, *J. Catal.* 249 (2007) 328-337), porém, partindo diretamente da glicerina. Apesar do etilenoglicol e propilenoglicol serem os principais produtos dessa reação, os autores identificaram a possibilidade de se produzir ácido láctico por meio de adição de hidróxidos de metal alcalino na presença de catalisadores de rutênio ou platina, ou ainda sistemas bimetálicos desses metais com ouro. Entretanto, os rendimentos são de moderados a baixos, cobrindo a faixa entre 8,5% e 45%.

Recentemente, reações de isomerização utilizando derivados oxidados da glicerina, basicamente dihidroxiacetona e gliceraldeído, têm sido propostas para síntese de ácido láctico (R.M. West, M.S. Holm, S. Saravananurugan, J. Xiong, Z. Beversdorf, E. Taarning, C.H. Christensen, *J. Catal.* 269 (2010) 122-130). Nesses casos, a reação ocorre na presença de um catalisador ácido com estrutura zeolítica, preferencialmente a

zeólita H-USY, entre 115°C e 125°C e pressão autógena. Os rendimentos chegaram até cerca de 70% com algumas zeólitas, porém, devem-se destacar as elevadas pressões utilizadas durante a reação.

Métodos oxidativos utilizando catalisadores heterogêneos também  
5 têm sido divulgados, partindo tanto da glicerina quanto do 1,2-propanodiol. O documento de patente CN 101225041 (L. Haichao, S. Yihong, L. Hongjia, CN101225041 A, Jul. 23, 2008) ensina um processo onde é possível obter ácido láctico, porém, apresenta rendimentos muito baixos nas condições especificadas em tal documento, variando na faixa entre  
10 9,7% e 32% e atingindo, no máximo, 81% de conversão de glicerina.

Há trabalhos na literatura científica e que abordam a oxidação de diois e focam essencialmente a aplicação de catalisadores metálicos à base de ouro, em temperaturas da ordem de 70° a 90°C e sob pressão entre 2 bar e 3 bar de oxigênio puro.

15 Os rendimentos de ácido láctico ficam sempre na faixa entre 5% e 64% e, eventualmente, esse desempenho é motivo de comparação com sistemas à base de platina ou paládio suportados em carvão ativo, devido às exigências operacionais (S. Demirel, P. Jern, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* 122 (2007) 292-300; L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 176 (1998) 552-  
20 560; C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Top. Catal.* 13 (2000) 231-236).

Por fim, outros estudos visam à produção de ácido pirúvico por rotas oxidativas a partir de 1,2-propanodiol, as quais utilizam catalisadores de platina e paládio suportados em carvão ativado e promotores como  
25 chumbo, bismuto ou estanho (T. Tsujino, S. Oigashi, K. Kawashiro, H. Hayashi, *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 25-35 e H.H.C.M. Pinxt, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 45-54).

Os resultados desses trabalhos mostram que o ácido láctico é produzido como um subproduto, através de rotas e procedimentos que não  
30 são apropriados para a síntese do ácido láctico.

## **DISTINÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA**

Em todos os processos descritos acima ocorre produção de ácido láctico a partir de misturas de glicerina ou 1,2-propanodiol, utilizando diferentes condições de temperatura, pressão total e concentração dos componentes e presença ou não de catalisador. Entre os produtos, além do ácido láctico, são descritos outros compostos. A literatura também reporta o uso de sistemas de reação com catálise homogênea, que também apresentam problemas na separação e reutilização do catalisador no processo. Em outras referências indica-se o uso de pressões acima da atmosférica, que impacta igualmente nos custos devido às maiores exigências quanto ao controle do processo e ao tipo de reator necessário.

Em geral, os processos do estado da arte foram desenvolvidos para beneficiar a produção de ácido pirúvico. O baixo rendimento de ácido láctico e a considerável formação de subprodutos, principalmente ácido pirúvico e ácido acético, exigem forçosamente a utilização de etapas adicionais, que permitam a purificação do ácido láctico. Naturalmente, o emprego de operações unitárias de separação envolve aumento de custos de instalação e operação.

A presente invenção, ao contrário, ensina um processo catalítico seletivo, com rendimentos superiores a 70%, para a produção de ácido láctico.

## **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A invenção trata da fabricação de ácido láctico com alto rendimento por meio de oxidação seletiva de 1,2-propanodiol. A reação ocorre em presença de oxigênio e de um catalisador ativado, que compreende um metal nobre suportado em óxido metálico. A oxidação do carbono primário que contém um grupo OH é seletiva em temperaturas menores do que 100°C, pressão atmosférica ou autógena e em meio alcalino. Por meio dessas condições obtêm-se rendimentos da ordem de 70% de ácido láctico utilizando-se equipamentos já instalados e normalmente usados em

plantas químicas industriais e com gasto de energia menor do que os praticados em processos do estado da arte. O catalisador é facilmente recuperado por filtração ao final do processo.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

5 O processo apresentado no presente pedido permite obter o ácido láctico com rendimentos de 70% ou superior, através do emprego de catalisadores heterogêneos que propiciam alta seletividade e, também, altos rendimentos para ácido láctico, empregando somente oxigênio do ar e 1,2-propanodiol como reagentes, em temperaturas inferiores a 100°C e  
10 sob pressão atmosférica.

Em determinadas modalidades dessa invenção é possível atingir conversão completa do 1,2-propanodiol e formação apenas de ácido láctico e, como subproduto, ácido pirúvico.

O processo de fabricação de ácido láctico envolve o uso de uma  
15 corrente gasosa selecionada entre ar, oxigênio puro ou mistura entre ambos, a qual se faz borbulhar num reator contendo uma solução aquosa de 1,2-propanodiol à pressão atmosférica e em meio alcalino. Este reator contém, ainda, o catalisador sólido previamente ativado, para converter os reagentes em ácido láctico, preferencialmente. Este processo pode ser  
20 conduzido em regime semicontínuo, contínuo, semibatelada ou uma combinação destes, tanto em fase gasosa, quanto em fase líquida.

No processo dessa invenção, o 1,2-propanodiol é convertido em ácido láctico através da reação de oxidação do carbono primário. A oxidação também ocorre no carbono secundário formando acetol. Em  
25 temperaturas mais altas, o acetol reage com o oxigênio da corrente gasosa resultando a formação de ácido pirúvico. Assim, os principais subprodutos da obtenção de ácido láctico por este processo são o acetol e o ácido pirúvico.

O processo da presente invenção compreende as seguintes etapas:

30 1ª) Ativação do catalisador: redução do catalisador a 350°C por 2

horas sob fluxo de  $H_2$ .

2ª) Alimentação do reator: carregamento do reator, equipado com sistema de refluxo, com solução de 1,2-propanodiol e com o catalisador pré-reduzido.

5 3ª) Reação: acionamento do aquecimento, agitação e borbulhamento de oxigênio ou ar mantendo-se o pH fixo com gotejamento contínuo de solução alcalina.

4ª) Separação dos produtos: remoção do catalisador por filtração e separação do ácido láctico da fase aquosa.

10 Prepara-se o catalisador por impregnação úmida, seca ou por deposição-precipitação, com solução do precursor do metal selecionado entre hidróxidos, nitratos, cloretos, sulfatos, acetatos e acetilacetatos ou outro composto que se decomponha formando o correspondente óxido metálico depois de calcinação. O teor de metal nobre no catalisador varia  
15 numa faixa entre 0,01% e 10%, preferencialmente entre 0,1% e 5% p/p.

O suporte deve possuir superfície específica alta o suficiente para garantir boa dispersão do metal, na faixa entre  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Seleciona-se o suporte entre gama- $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  e  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ , ZSM-5, MCM-22, MCM-41, preferencialmente  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  e  
20  $ZrO_2$ . Seleciona-se o metal nobre entre Pt, Pd, Ru, Rh e Ir, preferencialmente Pt e Pd. Em uma modalidade da presente invenção emprega-se um catalisador de oxidação que compreende um dos metais nobres, ou combinação destes, suportado em um óxido metálico puro, em uma mistura de óxidos metálicos ou em alumino-silicatos com estrutura  
25 zeolítica. Preferencialmente, a impregnação do catalisador é realizada a partir de uma solução do ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ ). O catalisador também pode ser obtido via impregnação a seco. Neste caso, emprega-se como precursor de platina um composto selecionado entre  $H_2Pt(OH)_6$ ,  $Pt(NO_3)_4$ ,  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ,  $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ ,  $PtCl_4$ ,  $Pt(NH_4)_2Cl_4$ ,  $Pt(NH_4)_2Cl_6$ ,  
30  $Pt(C_5H_7O_2)_2$  ou qualquer outro composto que se decomponha formando

PtO<sub>2</sub>. Em outra modalidade dessa invenção utiliza-se um catalisador comercial de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 5% p/p de Pt previamente reduzido.

A redução do catalisador é conduzida ex-situ em temperaturas entre 200°C e 500°C ou in-situ na faixa de temperatura entre 30°C e 100°C.

5 Neste caso, o catalisador é adicionado à solução de propanodiol mantida sob agitação. A redução ainda pode ser realizada seqüencialmente, ex-situ e in-situ nas mesmas faixas de temperatura descritas.

Conduz-se a reação de oxidação do 1,2-propanodiol em um reator utilizando-se como reagentes 1,2-propanodiol puro ou em solução aquosa,  
10 e catalisador em quantidades que satisfaçam a proporção catalisador/1,2-propanodiol na faixa entre 1/4 p/p a 1/20 p/p, mantendo-se o pH da reação fixo, num valor selecionado na faixa entre 7 e 14,0, preferencialmente entre 8,0 e 12,0, por meio da adição controlada de uma solução alcalina, selecionada entre as soluções de hidróxidos e carbonatos de metais  
15 alcalinos e alcalinos terrosos, preferencialmente NaOH ou KOH, com concentração na faixa entre 0,1 M e 2 M, preferencialmente na faixa entre 0,5 M e 1,5 M, numa temperatura selecionada na faixa entre 30°C e 100°C, pressão autógena entre 1 bar e 5 bar, sob agitação na faixa entre 200 rpm e 2000 rpm.

20 A entrada do oxigênio no reator é feita utilizando ar, oxigênio puro ou mistura de ar enriquecida em oxigênio. Essa última obtida via membranas ou outra tecnologia adequada.

A conversão de 1,2-propanodiol se completa após 5h de reação, formando ácido láctico em concentrações expressivas, se comparado aos  
25 outros produtos. A seletividade a ácido láctico fica em torno de 70% durante todo o período de reação. Outros produtos detectados são o ácido pirúvico e o acetol.

Empregando-se uma modalidade preferida da presente invenção, realizaram-se ensaios de avaliação de desempenho dos catalisadores  
30 num aparato contendo um reator de vidro, um agitador mecânico, um



sistema de adição de solução alcalina por meio de uma bomba dosadora associada a um medidor de pH. A solução alcalina selecionada foi de NaOH com concentração 1 M. Utilizou-se uma solução aquosa de 1,2-propanodiol com concentração 0,2 M, uma vazão de ar sintético (20% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> v/v) entre 10 mLmin<sup>-1</sup> e 100 mLmin<sup>-1</sup> e um pH compreendido entre 7,0 e 14,0 e mantido constante por meio de adição de solução alcalina. A temperatura de reação variou na faixa compreendida entre 30°C e 80°C e a pressão de reação no intervalo entre 1 bar e 5 bar. A agitação mecânica foi mantida entre 500 rpm e 2000 rpm. Retiraram-se alíquotas da solução a cada 30 min e analisaram-se os produtos, por cromatografia líquida HPLC, após filtração para separação do catalisador. Os exemplos a seguir descrevem a invenção de forma precisa e suficiente, mas são apenas ilustrativos e de forma alguma são limitativos do escopo de proteção da presente invenção.

## **EXEMPLOS**

### **Exemplo 1:**

O catalisador de platina sobre alumina contendo 5% p/p Pt foi preparado por impregnação úmida utilizando-se uma alumina comercial como suporte e o sal precursor ácido hexacloroplatínico. A primeira etapa da preparação consistiu na calcinação do suporte que foi realizada em mufla da temperatura ambiente até 500°C seguindo uma taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, mantido a 500°C por 4 horas. Posteriormente, solubilizou-se o ácido hexacloroplatínico em água. Esta solução foi adicionada ao suporte (já calcinado) e esta suspensão permaneceu em agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Após esta etapa, foi feita uma secagem a vácuo do material a 80°C. Finalmente, o sólido obtido permaneceu em estufa a 100°C por 12 horas e foi, então, calcinado a 500°C por 4 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético com vazão de 60 mLmin<sup>-1</sup>.

### **Exemplo 2:**

O catalisador de platina sobre alumina contendo 5% p/p Pt preparado conforme descrito no Exemplo 1 acima foi ativado ex situ, ou seja, foi aquecido da temperatura ambiente até 350°C seguindo uma taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, mantido por 2 horas a 350°C e utilizando  
5 uma corrente de hidrogênio puro na vazão de 50 mLmin<sup>-1</sup>.

Exemplo 3:

O catalisador de platina sobre alumina contendo 5% p/p Pt preparado conforme descrito no Exemplo 1 e ativado ex-situ conforme descrito no Exemplo 2 foi pesado, transferido para um reator de vidro de  
10 500 mL contendo 200 mL de água destilada e novamente ativado, desta vez in situ, aquecendo-se o reator a 90°C e utilizando-se uma corrente de 50 mLmin<sup>-1</sup> de hidrogênio puro, introduzida na suspensão por um borbulhador acoplado ao reator. A suspensão foi agitada a 600 rpm e essa condição foi mantida por 1 hora. A evaporação da água foi evitada  
15 empregando um condensador de refluxo com corrente de água na serpentina.

Exemplo 4:

O catalisador de platina sobre alumina contendo 5% p/p Pt preparado e ativado conforme os Exemplos 1 a 3 foi empregado na reação  
20 de oxidação de 1,2-propanodiol. Uma solução aquosa de 1,2-propanodiol com concentração de 0,2 M foi adicionada ao reator contendo 1 g de catalisador sob agitação de 700 rpm. Um eletrodo de vidro para medida de pH do meio reacional foi conectado ao reator. Da mesma forma, foi acoplada uma bureta contendo uma solução 1 M de NaOH permitindo seu  
25 gotejamento por acionamento manual. O pH no reator foi ajustado para 8,0 através da adição de quantidade suficiente da solução de NaOH e mantido durante todo o período de reação. Um fluxo de 30 mLmin<sup>-1</sup> de ar foi admitido pelo borbulhador. A temperatura de reação foi mantida em 40°C. Após 5 horas de reação nestas condições, obtém-se conversão total de  
30 1,2-propanodiol e a seguinte distribuição de seletividades entre ácido

lático, ácido pirúvico e acetol: 65%, 23% e 12%, respectivamente.

Exemplo 5:

O catalisador de platina sobre alumina contendo 5% p/p Pt preparado e ativado conforme os Exemplos 1 a 3 foi empregado na reação de oxidação de 1,2-propanodiol. Uma solução aquosa de 1,2-propanodiol com concentração de 0,2 M foi adicionada ao reator contendo 1 g de catalisador sob agitação de 700 rpm. Um eletrodo de vidro para medida de pH do meio reacional foi conectado ao reator. Da mesma forma, foi acoplada uma bureta contendo uma solução 1 M de NaOH permitindo seu gotejamento por acionamento manual. O pH no reator foi ajustado para 10,0 através da adição de quantidade suficiente da solução de NaOH e mantido durante todo o período de reação. Um fluxo de  $30 \text{ mLmin}^{-1}$  de ar foi admitido pelo borbulhador. A temperatura de reação foi mantida a  $40^{\circ}\text{C}$ . Após 6 horas de reação nestas condições, obtém-se conversão total de 1,2-propanodiol e a seguinte distribuição de seletividades entre ácido lático, ácido pirúvico e acetol: 70%, 19% e 11%, respectivamente.

Exemplo 6:

O catalisador de platina sobre alumina contendo 5% p/p Pt preparado e ativado conforme os Exemplos 1 a 3 foi empregado na reação de oxidação de 1,2-propanodiol. Uma solução aquosa de 1,2-propanodiol com concentração de 0,2 M foi adicionada ao reator contendo 1 g de catalisador sob agitação de 700 rpm. Um eletrodo de vidro para medida de pH do meio reacional foi conectado ao reator. Da mesma forma, foi acoplada uma bureta contendo uma solução 1 M de NaOH permitindo seu gotejamento por acionamento manual. O pH no reator foi ajustado para 8,0 através da adição de quantidade suficiente da solução de NaOH e mantido durante todo o período de reação. Um fluxo de  $30 \text{ mLmin}^{-1}$  de ar foi admitido pelo borbulhador. A temperatura de reação foi mantida a  $60^{\circ}\text{C}$ . Após 6 horas de reação nestas condições, obtém-se conversão total de 1,2-propanodiol e a seguinte distribuição de seletividades entre ácido

lático, ácido pirúvico e acetol: 61%, 27% e 12%, respectivamente.

## **REIVINDICAÇÕES**

### **1- PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO**

**LÁTICO**, por meio da reação de oxidação do grupo OH do carbono primário do 1,2-propanodiol, conduzida em um reator a partir de 1,2-propanodiol e uma corrente gasosa contendo oxigênio, em meio aquoso alcalino, em presença de um catalisador contendo metal nobre, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

1ª) Ativação do catalisador: reduzir o metal nobre por meio de contato entre o catalisador e uma corrente gasosa contendo hidrogênio;

2ª) Alimentação do reator: prover o reator com o catalisador reduzido e uma solução aquosa de 1,2-propanodiol;

3ª) Reação de oxidação: borbulhar uma corrente gasosa contendo oxigênio através da mistura de catalisador e solução de 1,2-propanodiol mantendo o pH em um valor fixo, por meio de adição de solução alcalina à reação, e controlando o aquecimento, a agitação e a pressão interna do reator;

4ª) Separação dos produtos: remover o catalisador por filtração e separar o ácido láctico da fase aquosa.

### **2- PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO**

**LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito catalisador compreender um suporte de óxido metálico, com uma superfície específica compreendida na faixa entre  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , selecionado entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , ZSM-5, MCM-22, MCM-41 e alumino-silicatos com estrutura zeolítica, preferencialmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ , e um metal nobre selecionado entre Pt, Pd, Ru, Rh e Ir, ou combinação destes, preferencialmente Pt e Pd, mais preferencialmente um catalisador de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ .

### **3- PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO**

**LÁTICO**, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por dito

catalisador compreender um teor de metal nobre entre 0,01% e 10% p/p, preferencialmente entre 0,1% e 5% p/p.

**4- PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado por

5 dita ativação do catalisador ser previamente realizada “in situ” no reator ou “ex situ”, por meio de contato entre o catalisador e uma corrente de gás contendo um teor de hidrogênio compreendido na faixa entre 0,5% e 100% p/p, preferencialmente entre 10% e 100%, numa vazão compreendida na faixa entre 0,5 mLmin<sup>-1</sup> e 200 mLmin<sup>-1</sup>,  
10 preferencialmente entre 1 mLmin<sup>-1</sup> e 150 mLmin<sup>-1</sup>, à temperatura compreendida na faixa entre 200°C e 500°C, preferencialmente entre 300°C e 500°C, por um período compreendido na faixa entre 0,5 hora e 5 horas, preferencialmente entre 1 hora e 5 horas.

**5- PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dita

15 alimentação do reator ser conduzida em bateladas ou em modo contínuo.

**6- PROCESSO CATALÍTICO OXIDATIVO PARA SÍNTESE DE ÁCIDO LÁTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dita

20 reação de oxidação do grupo OH do carbono primário ser conduzida nas seguintes condições de reação: concentração da solução de 1,2-propanodiol compreendida na faixa de 0,01 M até o substrato puro; proporção catalisador/1,2-propanodiol compreendida na faixa entre 1/4 e 1/20, pH da reação fixo num valor compreendido na faixa entre 7 e  
25 14,0, preferencialmente entre 8,0 e 12,0, por meio de adição controlada de uma solução alcalina, selecionada entre soluções de hidróxidos e carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, preferencialmente NaOH ou KOH, com concentração compreendida na faixa entre 0,1 M e 2 M, preferencialmente na faixa entre 0,5 M e 1,5 M, agitação  
30 compreendida na faixa entre 200 rpm e 2000 rpm, preferencialmente

entre 600 rpm e 1200 rpm, temperatura compreendida na faixa entre 20°C e 100°C, mais preferencialmente entre 30°C e 70°C, pressão compreendida na faixa entre 1 bar e 5 bar, preferencialmente entre 1 bar e 3 bar, corrente de ar ou corrente gasosa contendo oxigênio em  
5 nitrogênio com concentração compreendida na faixa entre 0,5% e 100% v/v, preferencialmente entre 10% e 30%, introduzida no reator a uma vazão compreendida na faixa entre 10 mLmin<sup>-1</sup> e 100 mLmin<sup>-1</sup>.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/BR2011/000290

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C07C 59/08 (2006.01), C07C 51/16 (2006.01).**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C07C**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**EPODOC, DIALOG (BASES: 34, 103, 144, 354, 399), SCIENCE DIRECT.**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BR 8602110 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 13 January 1987 (1987-01-13) the whole document	1 to 6
A	Pinxt, H.H.C.M., Kuster, B.F.M., Marin, G.B.: "Promoter effects in the Pt-catalysed oxidation of propylene glycol" Applied Catalysis A: General (2000) v. 191, p. 45-54 the whole document	1 to 6
A	Mallat, T., Baiker, A.: "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts" Chemical Reviews (2004) v. 104, p. 4048-4055. Pages 3037-3045 and 3052-3053.	1 to 4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

111111

Name and mailing address of the ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA  
PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
Rua Marquês Veiga nº 9, 18º andar

Facsimile No. cep: 20090-050, Centro - Rio de Janeiro/RJ  
+55 21 3037-3863

Authorized officer

**Rosana Marques Amorim**

Telephone No.

+55 21 3037-3493/3742



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2011/000290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<b>Mallat, T., Baiker, A.: "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions"</b> <i>Catalysis Today</i> (1994) v. 19, p. 247-284. The whole document	1 to 4
A	----- <b>EP 2100871 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE])</b> 16 September 2009 (2009-09-16) The whole document	1 to 6
A	----- <b>EP 0460831 A2 (BP CHEM INT LTD [GB])</b> 11 December 1991 (1991-12-11) The whole document -----	1 to 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2011/000290

BR 8602110 A	1987-01-13	CN 86103230 A	1986-11-26
		EP 0201957 A2	1986-11-20
		GB 8512230 D0	1985-06-19
		JP 61260039 A	1986-11-18
-----	-----	-----	-----
EP 2100871 A1	2009-09-16	DE 102008013474 A1	2009-09-24
-----	-----	-----	-----
EP 0460831 A2	1991-12-11	CA 2044042 A1	1991-12-09
		EP 0460831 A3	1993-07-28
		GB 9012813 D0	1990-08-01
		JP 4305552 A	1992-10-28
-----	-----	-----	-----

## RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2011/000290

## A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

**C07C 59/08 (2006.01), C07C 51/16 (2006.01).**

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

## B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

**C07C**

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

**EPODOC, DIALOG (BASES: 34, 103, 144, 354, 399), SCIENCE DIRECT.**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	BR 8602110 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 13 janeiro 1987 (1987-01-13) Todo o documento	1 a 6
A	Pinxt, H.H.C.M., Kuster, B.F.M., Marin, G.B.: "Promoter effects in the Pt-catalysed oxidation of propylene glycol" Applied Catalysis A: General (2000) v. 191, p. 45-54 Todo o documento	1 a 6
A	Mallat, T., Baiker, A.: "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts" Chemical Reviews (2004) v. 104, p. 4048-4055. Páginas 3037-3045 e 3052-3053.	1 a 4

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

\* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&amp;" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

111111

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA  
PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
Rua Marquês Veiga nº 9, 18º andar  
cep: 20090-050, Centro - Rio de Janeiro/RJ  
+55 21 3037-3663

Nº de fax:

Funcionário autorizado

**Rosana Marques Amorim**

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
A	Mallat, T., Baiker, A.: "Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions" <i>Catalysis Today</i> (1994) v. 19, p. 247-284. Todo o documento -----	1 a 4
A	EP 2100871 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 16 setembro 2009 (2009-09-16) Todo o documento -----	1 a 6
A	EP 0460831 A2 (BP CHEM INT LTD [GB]) 11 dezembro 1991 (1991-12-11) Todo o documento -----	1 a 6

**RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL**  
 Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional Nº

PCT/BR2011/000290

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
BR 8602110 A	1987-01-13	CN 86103230 A	1986-11-26
		EP 0201957 A2	1986-11-20
		GB 8512230 D0	1985-06-19
		JP 61260039 A	1986-11-18
-----	-----	-----	-----
EP 2100871 A1	2009-09-16	DE 102008013474 A1	2009-09-24
-----	-----	-----	-----
EP 0460831 A2	1991-12-11	CA 2044042 A1	1991-12-09
		EP 0460831 A3	1993-07-28
		GB 9012813 D0	1990-08-01
		JP 4305552 A	1992-10-28
-----	-----	-----	-----