

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 1473/2011
(22) Anmeldetag: 11.10.2011
(43) Veröffentlicht am: 15.04.2013

(51) Int. Cl. : **C07C 59/08** (2006.01)
C07C 51/16 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0523014 A2

Jeroen ten Dam et al. "Tuning selectivity of Pt/CaCO₃ in glycerol hydrogenolysis - A Design of Experiments approach" Catalysis Communications (2011), 13(1), 1-5.
CASREACT [online] Copyright 2012 ACS on STN [ermittelt am 21.5.2012]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 155:304128 CASREACT.

(73) Patentanmelder:
KUNDU AMITAVA DIPL.ING. DR.
1220 WIEN (AT)

(72) Erfinder:
KUNDU AMITAVA DIPL.ING. DR.
WIEN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MILCHSÄURE**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Milchsäure ausgehend von Glycerin, wobei ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium und Kobalt und/oder Mischungen hiervon verwendet und das Verfahren in wässrig-basischem Milieu durchgeführt wird.

010250

12

Zusammenfassung:

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Milchsäure ausgehend von Glycerin, wobei ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium und Kobalt und/oder Mischungen hiervon verwendet und das Verfahren in wässrig-basischem Milieu durchgeführt wird.



Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Milchsäure.

Milchsäure ist eine Alkansäure, die sowohl eine Carboxygruppe als auch eine Hydroxygruppe besitzt und wird auch als 2-Hydroxypropionsäure bzw. 2-Hydroxypropansäure bezeichnet, ihre Salze und Ester heißen Lactate. Aufgrund ihrer unterschiedlichen optischen Aktivität wird die D-(–)-Milchsäure ((R)-Milchsäure) auch als linksdrehende Milchsäure und die L-(+)-Milchsäure ((S)-Milchsäure) auch als rechtsdrehende Milchsäure bezeichnet. Racemische Milchsäure ist ein 1:1-Gemisch aus (R)- und (S)-Milchsäure. 2010 wurden weltweit etwa 250.000 Tonnen Milchsäure produziert, die vor allem in der Lebensmittelindustrie sowie zur Herstellung von Polylactiden (PLA) genutzt werden.

Die Herstellung von Milchsäure kann sowohl biotechnologisch über eine Fermentation von Kohlenhydraten (Zucker, Stärke) wie auch synthetisch erfolgen. Derzeit werden nahezu 95 % der Milchsäure-Weltproduktion durch relativ teure und aufwendige Fermentation von stärke- und glucosehaltigen Landwirtschaftsprodukten, wie Mais, Weizen und Zucker, zugänglich gemacht. Bei der fermentativen Herstellung ist eine direkte Destillation zur Reinigung der entstandenen Milchsäure durch die ebenfalls vorhandenen Zucker-, Protein- und andere Verunreinigungen (Säuren, Alkohole, Ester,...) jedoch erheblich erschwert, die übliche Isolierung basiert auf der Veresterung zum entsprechenden Milchsäuremethylester, Destillation des Esters und anschließender Hydrolyse. Synthetisch erfolgt die Herstellung von Milchsäure durch Wasseranlagerung an Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN). Großtechnisch spielt dabei nur die Synthese von Milchsäure aus Acetaldehyd mit Cyanwasserstoff über Lactonitril eine gewisse Rolle. Letzteres wird über den Einsatz von Salzsäure hydrolysiert, wobei neben der Milchsäure Ammoniumchlorid entsteht.

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach Milchsäure kontinuierlich gestiegen, wobei sie sich durch die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zu einer wichtigen Commodity-Chemikalie entwickeln wird. Die Vorteile von Milchsäure liegen unter anderem in der vollständigen Abbaubarkeit, der CO₂-Neutralität und bei Milchsäure-Polymeren in der gleichen Verarbeitungsmöglichkeit wie herkömmliche Kunststoffe auf fossiler Basis. Neben der etablierten Verwendung von Milchsäureprodukten in der Kosmetik-, Pharma- und Lebensmittelindustrie ist vor



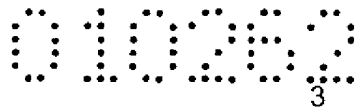
allen die polymerisierte Form PLA (Polylactic Acid) als biologisch abbaubarer Kunststoff ein Grund für die steigende Nachfrage von Milchsäure. Auch die Anwendung von umweltfreundlichen, auf Milchsäure basierenden organischen Lösungsmitteln für die chemische Industrie ist stark wachsend.

Bei der Bio-Diesel- und Fettsäureproduktion fällt andererseits ein Glycerinhaltiges Nebenprodukt an, welches allgemein als Glycerinphase bezeichnet wird. Die Glycerinphase ist zumeist eine nicht explosive, viskose, methanolhaltige, dunkle Flüssigkeit. Allgemein wird bereits seit längerem versucht eine Möglichkeit zu schaffen, die Glycerinphase einer Verwertung zuzuführen. Einige Studien haben gezeigt, dass die Glycerinphase gut umweltverträglich ist und als erneuerbarer Energieträger in Form eines ergänzenden, energiespendenden Brennstoffs in Biomasseanlagen zur Wärme-, aber auch zur Stromerzeugung von lokalen, regionalen und überregionalen Haushalten, Gewerbebetrieben sowie Industrie eingesetzt werden kann. Bedingt durch die weltweit wachsende Biodiesel- und Fettsäureproduktion steht die Glycerinphase bzw. aus der Glycerinphase abgetrenntes Glycerin momentan im Überschuss zur Verfügung, womit auch ein dementsprechender Preisverfall für Glycerinphase bzw. Glycerin einhergeht.

Im Stand der Technik gibt es bereits verschiedene Dokumente betreffend Milchsäure und ihre Herstellung aus Glycerin. So beschreibt die CN 101695657 A (Haichao Liu; Yihong Shen) ein Verfahren zur Herstellung von Milchsäure unter Verwendung von Glycerin und speziellen Katalysatoren. Laut Beschreibung verläuft die patentierte Methode unter nicht näher beschriebenen „milden Bedingungen“ mittels eines auch nicht beschriebenen Katalysators auf Platinbasis.

Die US 2010/047140 betrifft die Umwandlung von Glycerin zu Milchsäure unter hoher Temperatur (340° C) und dementsprechend hohem Sättigungsdampfdruck (ca. 146 bar), gegebenenfalls unter Verwendung von Calciumhydroxid als Katalysator. Die Glycerinkonzentration in der Reaktionslösung beträgt dabei laut den Beispielen 0,33 M und es wurde mit 80 % als bestes Ergebnis eine relativ hohe Ausbeute erzielt.

Das Verfahren der CN101225041 ermöglicht die Milchsäureherstellung bei hohem Druck (bis 15 bar), Temperaturen bis 140° C und einer Reaktionsdauer bis zu



48 h die Umwandlung von Glycerin zu Milchsäure findet jedoch nur zu 12 % bis 70 % bei einer Selektivität von 33 % bis 81 % statt, auch die erhaltene Milchsäureausbeute ist mit 9,7 % bis 32 % sehr gering.

Die CN 101255451, US 2009/104675 und JP 2009050251 beschreiben allesamt ein Fermentationsverfahren unter Verwendung von Glycerin.

Die chemische Umsetzung von Glycerin zu Milchsäure wird auch in Publikationen bzw. Lehrbüchern beschrieben, so zum Beispiel in Yuksel, A.; Koga, H.; Sasaki, M.; Goto, M. *Electrolysis of glycerol in subcritical water. J. Renewable Sustainable Energy* 2009, 1, 033112. Die beschriebene Methode basiert auf einer hydrothermalen Elektrolyse bei einer Glycerinkonzentration von 0,1 M und einer Temperatur von 280° C, wobei eine Milchsäureausbeute von 34,7 % erzielt wurde.

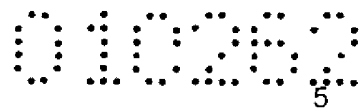
Kishida, H.; Jin, F.; Zhou, Z.; Moriya, T.; Enomoto, H. Conversion of glycerine into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction. *Chem. Lett.* 2005, 34, 1560–1561 und Shen, Z.; Jin, F.; Zhang, Y.; Wu, B.; Kishita, A.; Kishida, H. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 8920–8925 hingegen berichten über eine Ausbeute von bis zu 90 %, jedoch sind die Reaktionsbedingungen mit 300° C und ein erforderlicher Reaktionsdruck von 90 bar sehr energieintensiv und somit die damit verbundenen Betriebskosten offensichtlich höher als die des zuvor erwähnten Verfahrens. Auch die geoffenbarte Glycerinkonzentration von 0,33 M ist aufgrund der damit verbundenen geringen Produktivität und des erforderlichen Energiebedarfs generell für industrielle Anwendungen unwirtschaftlich.

Ramirez-Lopez, C. A.; Ochoa-Gomez, J. R.; Fernandez-Santos, M.; Gomez-Jimenez-Aberaturi, O.; Alonso-Vicario, A.; Torrecilla-Soria, J. Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 6270–6278, beschreibt ein Verfahren welches auf den beiden voran genannten aufbaut, wobei jedoch die Glycerinkonzentration in der Reaktionslösung mit 2,5 M erheblich höher ist. Die beschriebene Ausbeute von 84,5 % wird jedoch ebenfalls unter sehr hohen Temperaturen (280° C) und einem hohen Druck erreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun ein Verfahren bereitzustellen, wodurch Glycerin unter möglichst einfachen Bedingungen mit hoher Ausbeute in Milchsäure umgewandelt werden kann. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung eines Katalysators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium und Kobalt und/oder Mischungen hievon in wässrig-basischem Milieu gelöst. Vorzugsweise wird/werden der bzw. die Katalysator/en in Form ihres Oxids, Hydroxids oder als Metall eingesetzt, besonders bevorzugt werden das Hydroxid und das elementare Metall auf einem Träger. Der bzw. die Katalysatoren können gegebenenfalls auf ein oder mehreren geeigneten Trägern vorgesehen werden, welche Träger vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Kohlenstoff, Aktivkohle, Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Hydroxyapatit und/oder Mischungen hievon. Das erfindungsgemäße Verfahren wurde speziell für die Anwendung in Biodieselanlagen entwickelt und lässt sich in bereits bestehende Produktionsanlagen auch nachträglich integrieren, wodurch es Biodieselproduzenten ermöglicht wird, anfallende Reststoffe selbst zu Milchsäure zu verarbeiten. Das Haupt-Reaktionsprodukt beim erfindungsgemäßen Verfahren ist Natriumlactat. Natriumformiat sowie Propylenglycol treten unter anderem als Nebenprodukte auf (je nach eingesetztem Katalysator; bei Ruthenium-Katalysatoren sind größere Mengen an Formiat enthalten als bei der Reaktion mit Palladium-Katalysatoren, wo Formiat nur mehr in Spuren vorhanden ist)

Besonders bevorzugt ist, wenn der Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{HAp}$ (RuHAp : Ruthenium-Hydroxyapatit), $\text{Ru}/\text{Aktivkohle}$, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Pd/C , $\text{Pd}/\text{Aktivkohle}$, $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Aktivkohle}$, $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, PdCl_2 , Co-Silicid (CoSi_2), $\text{Ru}(\text{OH})_x$ - $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ru-Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ru}(\text{OH})_x$ -Co/ Fe_3O_4 , Co- $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, sowie Mischungen von $\text{Ru}/\text{Aktivkohle}$ und $\text{Pd}/\text{Aktivkohle}$ bzw. $\text{Ru}/\text{Aktivkohle}$ und $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Aktivkohle}$. Am stabilsten haben sich Katalysatoren auf Aktivkohle-Trägern erwiesen. Diese konnten quantitativ wiedergewonnen und mehrmals ohne Aktivitätsverlust eingesetzt werden. Die beste Ausbeute kam mit Pd/Ru -Mischkatalysatoren zustande.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird/werden der oder die Katalysator/en in einer Konzentration von 1,25 % - 5 %



(bezogen auf das aktive Katalysatormetall) eingesetzt, besonders bevorzugt wird eine Konzentration von 2,5 %.

Vorzugsweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Glycerinkonzentration von mehr als 4 M vorgesehen, also eine weit höhere Konzentration als in der Literatur bzw. anderen Patenten beschrieben. Je konzentrierter das Reaktionsvolumen desto geringer die Reaktorgröße (geringes Volumen) und desto geringer die Reaktions- und Aufarbeitungskosten, da weniger Energie zum Erhitzen der Reaktion und zum anschließenden Abdestillieren des Wassers aufgebracht werden muss. Natürlich sind auch geringere Glycerinkonzentrationen geeignet. Bei der derzeit üblichen fermentativen Herstellung von Milchsäure wird die Reaktion in vergleichsweise hohen Verdünnungen durchgeführt, was große Reaktoren und einen hohen Energieaufwand bei der Isolierung des Produktes erfordert, da sehr viel Wasser entfernt werden muss. Das geringe Reaktionsvolumen ermöglicht es, die notwendigen Reaktoren direkt in Biodieselanlagen zu implementieren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt weiters aufgrund weniger Nebenprodukte eine direkte und somit kostengünstige Destillation der Milchsäure im Vakuum.

Günstig ist auch, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren Rohglycerin direkt eingesetzt wird, wodurch Reinigungsschritte entfallen, was zur Wirtschaftlichkeit der Methode beiträgt. Als Rohglycerin kann dabei beispielsweise die Glycerinphase aus einer Biodiesel- oder Fettsäureherstellung verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist, wenn das wässrig-basische Milieu 1,7 - 2 eq Base umfasst. Bei einer Glycerinkonzentration von 5 M ist das zum Beispiel eine 13,4 M Lösung, wobei als Base vorzugsweise NaOH zum Einsatz kommt. Mehr NaOH verursacht höhere Reaktionskosten; weniger NaOH zögert den vollständigen Umsatz hinaus. Statt NaOH sind auch andere Basen geeignet, wie z.B. KOH.

Die nachfolgenden Beispiele dienen dazu das erfindungsgemäße Verfahren näher zu erläutern, ohne es jedoch zu beschränken.

Allgemein erfolgte der Reaktionsablauf bei den Versuchen zum erfindungsgemäßen Verfahren derart, dass der Katalysator in einem Einhalskolben vorgelegt wird und Glycerin (auch Rohglycerin) sowie die basische Lösung (NaOH,

KOH) zugegeben werden. Anschließend wird die Reaktionssuspension ca. 1 h mittels Magnetrührer gerührt und die Wasserstoffentwicklung abgewartet. Danach wird die Suspension mittels Ölbad auf 100° - 110° C erhitzt und für 10 - 14 h unter leichtem Rückfluss gerührt, wobei aus vorgelegter basischer Lösung und während der Reaktion entstandenes Wasser am Rückflusskühler kondensiert. Während dieser Zeit entweicht weiter H₂. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionssuspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der Umsatz mittels NMR bestimmt. Das Haupt-Reaktionsprodukt ist dabei Natriumlactat, Natriumformiat sowie Propylenglycol treten unter anderem je nach eingesetztem Katalysator als Nebenprodukte auf.

Zur Aufarbeitung wird der heterogene Katalysator durch Filtration oder Zentrifugation (bei magnetischen Katalysatoren auch mit magnetischer Separation) abgetrennt. Der pH der verbleibenden Lösung wird mittels Säure (HCl, H₂SO₄) von stark basisch auf ca. pH 2 eingestellt. Dabei wird das bei der Reaktion entstanden Natriumlactat (und das Formiat) hydrolysiert und freie Milchsäure liegt vor. Ausgefallene Salze können wahlweise abfiltriert werden. Der Einsatz von HCl bietet eine gute Methode um die Reaktionslösung anzusäuern. Bei der anschließenden Destillation wird die Salzsäure restlos entfernt und stört den Isolierungsvorgang der Milchsäure nicht mehr. Die Verwendung von Schwefelsäure ist auch geeignet, birgt jedoch die Gefahr der Bildung von Milchsäure-Oligomeren, da nach der Entfernung von Wasser noch Säure vorhanden ist und somit eine Milchsäure-Veresterung gefördert wird. Mittels Vakuumdestillation wird die Milchsäure dann aus der angesäuerten Lösung isoliert: Bei 2 mbar verdampfen bereits bei geringer Temperatur Wasser, Ameisensäure und Propylenglycol (diese Substanzen können gegebenenfalls auch bei geringerem Vakuum fraktioniert destilliert werden). Bei 88° - 90° C wird Milchsäure destilliert. Ein stärkeres Vakuum (z.B. 1 mbar oder darunter) erlaubt die Destillation bei entsprechend niedrigeren Temperaturen (bei 1 mbar ca. 80° C). Noch im Destillationsrückstand verbliebene Milchsäure kann durch ein geeignetes Extraktionsmittel (z.B. Isopropanol, Butanol, Methyl-tert.-butylether, Diethylether u. dgl.), in dem Milchsäure, nicht aber das entstandene Salz, löslich ist, extrahiert und anschließend durch erneute Destillation isoliert werden. Zurück bleibt das durch die Neutralisation entstandene Natriumchlorid. Alternativ dazu kann die durch Ansäuern freigesetzte Milchsäure gleich mit Hilfe eines Extraktionsmittels



entfernt werden. Im Anschluss daran, nach Abziehen des Extraktionsmittels, wird das Produkt dann mittels Vakuumdestillation isoliert.

Neben der direkten Destillation der freien Milchsäure ist auch die Isolierung mittels Veresterung mit Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol u. dgl.) möglich. Hierzu wird nach dem Ansäuern der Reaktionssuspension die Milchsäure verestert und abdestilliert. Eine anschließende Hydrolyse setzt die Milchsäure frei, durch Abziehen des Alkohols wird die verbleibende Milchsäure isoliert.

Beispiele:

Beispiel 1

0,34 g $\text{Pd}(\text{OH})_x\text{-Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Katalysator (je 1 mmol/g Beladung; 0,34 mmol) werden in einem Einhalskolben vorgelegt und 1 ml (1,26 g; 13,68 mmol) Glycerin sowie 1,74 ml einer wässrigen Lösung von 0,93 g NaOH (13,36 M 23,25 mmol) werden zugegeben. Anschließend wird die Reaktionssuspension ca. 1 h gerührt (Magnetrührer) und die Wasserstoffentwicklung abgewartet. Danach wird die Suspension mittels Ölbad auf 100° - 110 °C erhitzt und für 10 – 14 h unter leichtem Rückfluss gerührt, während dieser Zeit entweicht weiter H_2 . Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionssuspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der Umsatz mittels NMR bestimmt, er betrug 77 %.

Beispiel 2

0,347 g $\text{RuOH}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Katalysator (Beladung: 1 mmol/g; 0,347 mmol) werden in einem Einhalskolben vorgelegt und 1 ml (1,26 g; 13,68 mmol) Glycerin sowie 1,74 ml einer wässrigen Lösung von 1,307 g KOH (13,39 M; 23,29 mmol) werden zugegeben. Anschließend wird die Reaktionssuspension ca. 1 h gerührt (Magnetrührer) und die Wasserstoffentwicklung abgewartet. Danach wird die Suspension mittels Ölbad auf 100° - 110° C erhitzt und für 10 - 14 h unter leichtem Rückfluss gerührt, während dieser Zeit entweicht weiter H_2 . Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionssuspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der Umsatz mittels NMR bestimmt, er betrug 60 %.



Beispiel 3

Eine Mischung aus 0,35 g Ru / Aktivkohle (5 % Beladung; 0,171 mmol) und 0,24 g Pd(OH)₂ / Aktivkohle (20 % Beladung; 50 % H₂O; 0,171 mmol) werden in einem Einhalskolben vorgelegt und 1 ml Rohglycerin (Glyceringehalt: 80 %; 10,94 mmol; aus einer Glycerinphase; von einem österreichischen Biodieselproduzenten zur Verfügung gestellt) sowie 1,74 ml einer wässrigen Lösung von 0,93 g NaOH (13,37 M; 23,26 mmol) werden zugegeben. Anschließend wird die Reaktionssuspension ca. 1 h gerührt (Magnetrührer) und die Wasserstoffentwicklung abgewartet. Danach wird die Suspension mittels Ölbad auf 100° - 110° C erhitzt und für 10 - 14 h unter leichtem Rückfluss gerührt, während dieser Zeit entweicht weiter H₂. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionssuspension auf Raumtemperatur abgekühlt und der Umsatz mittels NMR bestimmt, er betrug 79 %.

Beispiel 4

Zur Aufarbeitung wird der heterogene Katalysator aus der Reaktionslösung von Beispiel 1 durch Filtration abgetrennt, mit H₂O_{dest.} gewaschen und der pH der verbleibenden leicht verdünnten Lösung mittels HCl (12 M) auf ca. pH 2 eingestellt. Die Milchsäure wird mittels Vakuumdestillation (Kugelrohr) bei 2 mbar und 88 - 90 °C abgetrennt, die Ausbeute betrug 0,643 g (52 %). Eine weitere Ausbeute an Milchsäure wurde durch 4-malige Extraktion (je 7 ml, ca. 1 h gerührt) mittels Isopropanol aus dem Destillationsrückstand gewonnen und ergab nach Isolation durch erneute Destillation weitere 0,256 g (21 %).

Beispiel 5

Zur Aufarbeitung wird der heterogene Katalysator aus der Reaktionslösung von Beispiel 3 durch Filtration abgetrennt, mit H₂O_{dest.} gewaschen und das Wasser mittels Rotationsverdampfer entfernt. Danach wurde der Rückstand in 6 ml MeOH gelöst, mit H₂SO₄ (9 M) der pH der Lösung auf ca. pH 2 eingestellt und 4 h unter Rückfluss (des Methanols) verestert. Das entstandene Methyllactat wurde mittels fraktionierter Destillation von den restlichen Komponenten (u.a. Methanol, Wasser) bei 30 mbar und ca. 55° - 60° C isoliert. Eine anschließende Hydrolyse des Methyllactats mittels 4 ml H₂O_{dest.} und Erhitzen auf 70° C für 9 h setzte die



Milchsäure frei. Methanol und Wasser wurden bei vermindertem Druck bei 40°C entfernt. Die Ausbeute an Milchsäure betrug 0,620 g (63 %).

Verwendete Chemikalien

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 3$): Johnson Matthey, Schweiz

Fe_2O_3 (99 %; <5 micron): Sigma-Aldrich, Germany

Fe_3O_4 (98 %; <5 micron): Sigma-Aldrich, Germany

Al_2O_3 (Al_2O_3 90; Korngröße 0,063 - 0,2 mm): Merck Germany

TiO_2 (1/8" Pellets; 1 % S) Alfa Aesar, Germany

Co Silicid (99 %): Alfa Aesar, Germany

$\text{Co}(\text{OH})_2$ (99,9 %): Alfa Aesar, Germany

$\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (20 %; 50 % H_2O): Aldrich, Germany

Pd/C (10 %): Aldrich, Germany

$\text{Pd}/\text{Aktivkohle}$ (10 %): Aldrich, Germany

NaOH (min. 99 %): Sigma-Aldrich, Germany

CoCl_2 (97 %): Aldrich, Germany

NaBH_4 (12 wt% in 14M NaOH): Aldrich, Germany

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (98 %): Aldrich, Germany

Hydroxyapatit (reagent grade $\geq 97\%$): Aldrich, Germany

KOH (90 %): Sigma-Aldrich, Germany

PdCl_2 (99 %): Aldrich, Germany

Propan-2-ol (99.5%) Fischer Scientific, UK



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Milchsäure ausgehend von Glycerin, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium und Kobalt und/oder Mischungen hiervon verwendet und das Verfahren in wässrig-basischem Milieu durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in Form ihres Oxids, Hydroxids oder als Metall eingesetzt wird/werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in Form ihres Hydroxids eingesetzt wird/werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in metallischer Form eingesetzt wird/werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en auf ein oder mehreren geeigneten Trägern vorgesehen wird/werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Träger ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Kohlenstoff, Aktivkohle, Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Hydroxyapatit und/oder Mischungen hiervon.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en auf Aktivkohle vorgesehen wird/werden
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en ausgewählt wird/werden aus der Gruppe umfassend $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{HAp}$ (RuHAp: Ruthenium-Hydroxyapatit), Ru/Aktivkohle, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Pd/C, Pd/Aktivkohle, $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Aktivkohle}$, $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Pd/ Fe_3O_4 , PdCl_2 , Co-Silicid (CoSi_2), $\text{Ru}(\text{OH})_x\text{-Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Ru-Pd/ Fe_3O_4 , $\text{Ru}(\text{OH})_x\text{-Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Co- $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, sowie Mischungen von Ru/Aktivkohle und Pd/Aktivkohle bzw. Ru/Aktivkohle und $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Aktivkohle}$.



9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in einer Konzentration von 1,25 % - 5 % bezogen auf das aktive Katalysatormetall eingesetzt wird/werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in einer Konzentration von 2,5 % bezogen auf das aktive Katalysatormetall eingesetzt wird/werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial eine glycerinhaltige Lösung mit einer Glycerinkonzentration von mehr als 4 M vorgesehen wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial Rohglycerin, gegebenenfalls in Form einer Lösung, vorgesehen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial die Glycerinphase aus einer Biodiesel- oder Fettsäureherstellung vorgesehen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrig-basische Milieu 1,7 - 2 eq Base umfasst.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Milchsäure ausgehend von Glycerin, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium und Kobalt und/oder Mischungen hiervon verwendet und das Verfahren bei Atmosphärendruck in wässrig-basischem Milieu durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in Form ihres Oxids, Hydroxids oder als Metall eingesetzt wird/werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in Form ihres Hydroxids eingesetzt wird/werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in metallischer Form eingesetzt wird/werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en auf ein oder mehreren geeigneten Trägern vorgesehen wird/werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Träger ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Kohlenstoff, Aktivkohle, Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Hydroxyapatit und/oder Mischungen hiervon.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en auf Aktivkohle vorgesehen wird/werden
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en ausgewählt wird/werden aus der Gruppe umfassend $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{HAp}$ (RuHap: Ruthenium-Hydroxyapatit), Ru/Aktivkohle, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Pd/C, Pd/Aktivkohle, $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Aktivkohle}$, $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Pd/ Fe_3O_4 , PdCl_2 , Co-Silicid (CoSi_2), $\text{Ru}(\text{OH})_x\text{-Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Ru-Pd/ Fe_3O_4 , $\text{Ru}(\text{OH})_x\text{-Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Co- $\text{Pd}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, sowie Mischungen von Ru/Aktivkohle und Pd/Aktivkohle bzw. Ru/Aktivkohle und $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Aktivkohle}$.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in einer Konzentration von 1,25 % - 5 % bezogen auf das aktive Katalysatormetall eingesetzt wird/werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der/die Katalysator/en in einer Konzentration von 2,5 % bezogen auf das aktive Katalysatormetall eingesetzt wird/werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial eine glycerinhaltige Lösung mit einer Glycerinkonzentration von mehr als 4 M vorgesehen wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial Rohglycerin, gegebenenfalls in Form einer Lösung, vorgesehen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial die Glycerinphase aus einer Biodiesel- oder Fettsäureherstellung vorgesehen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrig-basische Milieu 1,7 - 2 eq Base umfasst.