



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112020014048-1 A2



(22) Data do Depósito: 09/01/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 04/05/2021

(54) Título: PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO GLICEROL

(51) Int. Cl.: B01D 15/18; B01D 15/36; C07C 31/22; C07C 7/12; C07C 59/06; (...).

(30) Prioridade Unionista: 09/01/2018 PT 110505.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE DO PORTO.

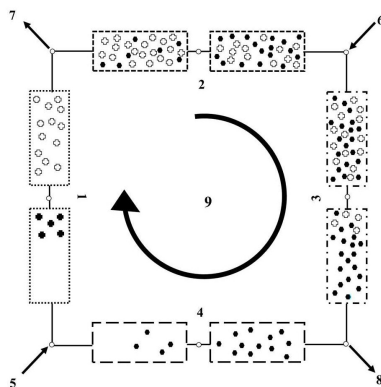
(72) Inventor(es): LUCAS CUNHA DUARTE COELHO; ALÍRIO EGÍDIO RODRIGUES; NELSON MEDEIRO DE LIMA FILHO; RUI PEDRO VIEIRA FARIA; ANA MAFALDA ALMEIDA PEIXOTO RIBEIRO.

(86) Pedido PCT: PCT IB2019050161 de 09/01/2019

(87) Publicação PCT: WO 2019/138338 de 18/07/2019

(85) Data da Fase Nacional: 09/07/2020

(57) Resumo: PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO GLICEROL. O presente pedido de patente descreve um método novo e inovador para purificação de derivados do glicerol, por cromatografia de leito móvel simulado. O método do presente pedido de patente permite a separação de pelo menos um derivado do glicerol presente na solução de alimentação. Os derivados do glicerol purificados pelo método publicado incluem a dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico (OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrônico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA), ácido glioxálico e o glicerol não-reagido. O método publicado presentemente pode ser aplicado por qualquer dispositivo de cromatografia por leito móvel simulado, incluindo mas não se limitando a sistemas de colunas estáticas com múltiplas válvulas e sistemas de colunas rotativas



RELATÓRIO DESCRITIVO

"PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO GLICEROL"

Campo Técnico

01.O presente pedido de patente está relacionado com um novo método para purificação de derivados do glicerol, incluindo dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico (OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrônico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA), ácido glioxálico e o glicerol não-reagido por cromatografia de leito móvel simulado.

Estado da Arte

02.Uma das principais alternativas na busca por novas fontes de energia para substituir combustíveis fósseis são os biocombustíveis, tais como o biodiesel. A sua produção gera um produto secundário, o Glicerol, o qual representa cerca de 10% do peso total de biodiesel produzido. Embora este composto possua diversos usos industriais, a crescente produção do biodiesel tem levado a que o Glicerol seja considerado como um resíduo industrial. Assim, além do seu baixo preço, os problemas relacionados com o seu impacto ambiental ganharam um crescente relevância (Scharlemann and Laurance 2008).

03.O Glicerol bruto tem um valor commercial muito baixo devido às suas impurezas, contudo se este puder ser convertido em produtos de valor acrescentando a viabilidade da indústria do biodiesel pode ser aumentada.

04.A sua conversão através de reações catalíticas tais quais a oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise e gasificação, entre outras, tem sido o fovo de muitos investigadores com o objetivo de converter o Glicerol em químicos e combustíveis de interesse para as indústrias químicas, cosméticas e farmacêuticas (Fan, Burton, and Zhou 2010).

05.Apesar dos avanços no desenvolvimento de processos para produzir compostos valiosos a partir do Glicerol, alguns desafios ainda persistem na etapa de purificação. Além disso, é conhecido que a fase da purificação pode determinar a viabilidade comercial de um processo industrial. Isso significa que, uma via de produção ou um processo industrial completo pode ser descartado se a purificação não for energeticamente e/ou comercialmente favorável. A dificuldade é ainda maior naqueles casos onde os compostos de interesse são produzidos em concentrações baixas ou são quimicamente similares, como é o caso da separação da DHA, HPA, GCO, OXA, MEO, TTA, GCA, GLA e GOX.

06.Até ao momento, não existem relatos da produção de DHA, HPA, GCO, OXA, MEO, TTA, GCA, GLA e GOX, ou até mesmo de outro composto incluindo os derivados do Glicerol, por oxidação catalítica do Glicerol e sua purificação por leito móvel simulado.

07.A oxidação do glicerol para formar ácido tartrônico através de um catalisador de ouro suportado em Zeolitos HY foi descrita à escala de laboratório, (Cai et al. 2014), sendo que, a etapa da purificação não foi incluída. Provavelmente, o primeiro processo industrial a obter o TTA foi descrito em

1981 em (Hurley 1982). Nesse documento, é descrito um processo químico compreendendo os seguintes passos:

- conversão de um material de partida (ácido málico, ácido fumárico, ácido tartárico, anidrido maléico, anidrido tartárico, ou quaisquer um dos esteres solúveis em água do ácido maléico, do ácido fumárico ou do ácido tartárico) num sal (o sal resultante deve ter um pH entre 10 e 14);
- oxidação da solução salina com permanganato de potássio (KMnO_4);
- remoção do primeiro precipitado da solução salina oxidada;
- adição de um sal solúvel em água à solução onde os oxilatos são insolúveis em ácido e os tartronatos são solúveis em ácido;
- Separação do segundo precipitado resultante da adição do sal metálico;
dissolução do tartronato através da adição um ácido mineral ao segundo precipitado.

Nesse caso, a produção bem como o método de purificação é diferentes do revelado no presente pedido presente.

08. (Habe et al. 2010) publicaram uma produção microbiológica do GCA e da DHA a partir do glicerol depois de 4 dias em incubação num reator fechado com controlo de pH. Além do fato desse processo ser totalmente diferente daquele que é proposto neste documento, o trabalho encontra-se ainda na escala laboratorial e necessita de melhoramentos.

09. Atualmente, o OXA pode ser usualmente obtido através de quatro métodos.

- uma solução de glicose obtida da hidrólise do amido é colocada num reator com ácido sulfúrico, pentóxido de vanádio, sulfato de ferro (III) e ácido nítrico (65%) sob agitação vigorosa; ácido oxálico bruto é obtido após o abaixamento da temperatura e centrifugação da mistura reacional; o ácido oxálico é novamente dissolvido em água quente, passando por um separador de óleo e é então recristalizado; depois de uma segunda centrifugação e secagem o ácido oxálico dihidratado é obtido;
- uma solução de etileno glicol é oxidada através de uma mistura oxidante de ácido sulfúrico e ácido nítrico, na presença de pentóxido de vanádio e sais de ferro (III). Ácido oxálico bruto é obtido depois das etapas de cristalização e separação. O produto final é obtido depois de uma sequência de etapas, incluindo: dissolução com vapor, cristalização, separação e e então secagem;
- uma solução de propeno é introduzida numa solução de ácido nítrico para produzir intermediários solúveis de ácido α -nitratolactico e ácido láctico. Numa segunda etapa, a solução desses produtos parcialmente oxidados é tratada com oxigênio na presença de um catalisador. Ácido oxálico é formado, cristalizado, filtrado e seco;
- monóxido de carbono (CO) e um álcool de cadeia curta são reagidos sob pressão e na presença de um catalisador para formar o correspondente diester de ácido oxálico. Paládio em carvão e alquil nitratos são utilizados como catalisadores e a reação é conduzida a 10-11MPa. O diester é hidrolizado na segunda etapa a ácido oxálico, o qual é cristalizado e seco.

10.O GCO é usualmente produzido por hidrólise do ácido monocloroactético liquefeito com hidróxido de sódio aquoso (Zhang and Meng, 2013). O sal glicólico resultante pode ser obtido por concentração evaporativa, seguida de extração do ácido com acetona (LEUPOLD et al., 1979). Outro processo, o qual é comercialmente utilizado nos Estados Unidos, produz o GCO a partir do tratameto do formaldeído ou trioxilmetileno com monóxido de carbono e água na presença de catalisadores ácidos a altas pressão (>30MPa) e altas temperaturas (140-220 oC) (Shattuck 1948; Larson 1939; John 1939). O ácido glicólico pode ser recuperado da solução concentrada por cristalização ou separado a partir dessa mistura bruta por destilação. Contudo, esse novo resíduo deve ser neutralizado, por exemplo, com carbonato de cálcio, para converter o ácido glicólico num sal facilmente separável, ou o resíduo deve ser tratado com um álcool adequado para remoção do ácido glicólico como um ester. Nenhum desses processos utiliza uma etapa de produção seguida de uma etapa de purificação, tal qual o processo publicado no presente pedido.

11.Similarmente ao GCA, o processo de produção da DHA envolve um procedimento microbiológico (Green 1960; Charney 1978). Embora seja um processo industrial, a etapa de fermentação requer até 48h sendo necessários numerosos reagentes para o crescimento microbiano e todo o processo apresenta baixos rendimentos e baixas produtividades. Além disso, este processo apresenta os problemas usuais da biotecnologia industrial: processamento descontínuo, dificuldades para manter o crescimento microbiano, contaminação por outros microorganismos, altos custos de esterilização e altos custos de recuperação dos produtos (Chen 2012). No final do processo, o produto é isolado por métodos conhecidos na

literatura, tais como, filtração do produto fermentado, remoção de cátions e/ou ânions inorgânicos (quando presentes) através de adsorção com resinas de permuta iônica, concentração do efluente da resina e cristalização da DHA a partir do concentrado. Novamente, esta tecnologia também se baseia num processo totalmente diferente daquele descrito no atual pedido de patente.

12. Por outro lado, a literatura relata muitos processos para purificação de ácidos orgânicos, os quais incluem compostos similares a DHA, HPA, GCO, OXA, MEO, TTA, GCA, GLA e GOX, porém através de métodos muito diferente daquele proposto neste documento:

13. US 4621153A (Hatch 1986) descreve o método para recuperação de fenilalanina a partir de uma mistura aquosa compreendendo: fornecer um sal de cálcio à mistura aquosa; precipitar um complexo de fenilalanina e cálcio; separar o complexo precipitado da mistura aquosa; dissolver o complexo precipitado numa solução aquosa num pH abaixo de 8.5; e separar a fenilalanina do Ca^{2+} .

14. A patente US5254729A (FUJIWARA et al., 1993) relata um método para obtenção de glicina substancialmente incolor a partir de uma solução aquosa de glicina. Este método compreende os seguintes passos: reagir glicolnitrila, dióxido de carbono (gás) e amônia na presença de água para obter uma solução contendo glicina; remover a maior parte do dióxido de carbono e da amônia através do ajuste do pH da solução aquosa alcalina de glicina remanescente para 3.5-6 com uma resina de permuta catiónica; descolorar a solução aquosa de glicina através do contato da solução com carvão

ativado e; evaporar a água da solução para obter cristais puros de glicina.

15.O trabalho JP2003221359A (HIROYUKI and AKIHIRO 2003) descreve um método para produzir ácidos dicarboxílicos a partir da mistura reacional obtida quando se introduz um cicloalcano em contato com oxigênio na presença de composto com o grupo funcional imida. Um tratamento com uma resina de permuta iônica é utilizada para separar o ácido dicarboxílico. Esse tratamento com resina de permuta iônica pode ser conduzido através da alimentação do líquido a ser tratado a um reservatório contendo uma resina permuta iônica (tratamento de lavagem com resina de troca iônica). O tanque de tratamento com resina de permuta iônica pode ser do tipo coluna. Adicionalmente, um leito fixo, um sistema de leito fluidizado ou qualquer outro tratamento contínuo pode ser utilizado. Este trabalho descreve a separação de compostos contendo um grupo imida, ou os produtos da sua decomposição, de ácidos carboxílicos obtidos através da oxidação de um cicloalcano, compreendendo, deste modo, um conjunto de compostos a separar completamente diferente daqueles que são o foco no presente pedido de patente, os quais são ainda obtidos a partir de matéria-prima diferente, nomeadamente, o glicerol. Além do mais, este processo não especifica se ou qual o tratamento contínuo que representa a melhor na invenção.

16.A patente EP1441823B1 (Herman 2013) contempla métodos para isolamento de um ou mais compostos específicos de uma mistura complexa, porém utilizando um dispositivo de cromatografia centrífuga descrito no documento.

17.A patente WO2016083455A1 (KOLFSCHOTEN and Sanders 2016) descreve um processo para precipitação de um ou mais ácidos orgânicos e/ou aminoácidos de uma alimentação líquida compreendendo uma pluralidade ácidos orgânicos e/ou aminoácidos. Num tanque de precipitação, uma solução de ácidos orgânicos e/ou aminoácidos de uma determinada alimentação que se encontra numa mistura de solvente e anti-solvente passa através de uma zona capaz de remover seletivamente o solvente e/ou adicionar à mistura um anti-solvente a partir de uma fonte externa. Uma mistura pobre no solvente e rica no anti-solvente é obtida, consequentemente aumentando a concentração dos aminoácidos e/ou dos ácidos orgânicos na nova mistura de solvente/anti-solvente, permitindo a precipitação de partículas sólidas dos aminoácidos e/ou ácidos orgânicos a partir da mistura solvente/anti-solvente no tanque de precipitação a uma determinada temperatura. Em outras palavras, um procedimento de cristalização. Um processo muito diferente daquele descrito neste documento.

18.Finalmente, a patente US5245078A (Maeda and Nakazawa 1993) descreve um processo cromatográfico não-contínuo para separação de ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glucônico e ácido glicólico a partir de uma solução contendo ácidos orgânicos. A solução é obtida por um método de fermentação no qual a glicose é utilizada como material de partida, e que compreende: contactar a dita solução contendo o ácido orgânico com uma resina de permuta catiónica de divinilnilbenzeno com ligação cruzada do tipo poliestireno funcionalizado com ácido sulfónico, para ter o ácido ou ácidos orgânicos adsorvidos na resina de permuta catiónica;

contactar a resina de permuta catiónica com uma solução de eluente, ácido sulfúrico diluído, para obter o ácido ou os ácidos orgânicos desorbidos e então; separar do eluato uma solução contendo o ácido ou os ácidos orgânicos, onde a solução contendo o ácido ou os ácidos orgânicos é contactada com uma segunda resina de permuta catiónica sob tal condição que o pH ou a solução contendo o ácido ou os ácidos orgânicos é mantida num nível inferior ao pKa da ou das espécies. Este é um processo descontínuo e diferente daquele descrito neste documento.

19.A cromatografia de leito móvel simulado (LMS) tem sido aplicada a uma variedade de processos industriais, como uma alternativa aos processos descontínuos.

20.Originalmente, o LMS foi desenvolvido para as indústrias de refinação de petróleo e petroquímicos, através do conhecido processo SORBEX (BROUGHTON; GERHOLD, 1961). Processos alternativos usando a tecnologia de LMS para a produção de p-xileno (PAREX), para a separação de n-parafinas de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos (MOLEX), para a separação de olefinas de parafinas e para a separação de fructose de glicose (SAREX) foram desenvolvidos mais tarde.

21.A purificação de aminoácidos, como fenilalanina a partir de caldos fermentativos (MCCULLOCH; GOODMAN, 1991) e o desenvolvimento de separações em grande escala de hidrocarbonetos e carboidratos, deram início a uma nova abordagem onde a tecnologia de LMS encontrou aplicações nas áreas da biotecnologia, farmacêutica e química fina.

22. Convencionalmente, um LMS tem duas correntes de entrada (Figura 1), eluente (Figura 1 - 5) e alimentação (Figura 1 - 6), e duas correntes de saída, extrato (Figura 1 - 7) e refinado (Figura 1 - 8). Essas correntes dividem a unidade em quatro seções ou zonas, e cada uma é responsável por uma função diferente. Na seção 1 (Figura 1-1) o composto mais retido deve mover-se com a fase líquida para ser recolhido na porta de extrato com o objetivo de regenerar o sólido desta seção. Enquanto que na seção 4 (Figura 1 - 4) o composto menos retido deve mover-se com o sólido para ser recolhido no refinado com o objetivo de regenerar o líquido desta seção. Nas seções 2 (Figura 1 - 2) e 3 (Figura 1 - 3) o composto mais retido deve mover-se com sólido para ser recolhido na porta de extrato e o composto menos retido deve mover-se com o líquido na direção da porta de recolha de refinado.

23. A partir da figura 1, é possível ver que na seção 1 as espécies devem mover-se no sentido do fluxo da fase líquida (Figura 1 - 9), nas seções 2 e 3 o composto menos retido deve mover-se no sentido do fluxo da fase líquida, enquanto que o mais retido deve mover-se no sentido contrário ao do fluxo da fase líquida, e finalmente na seção 4 as espécies devem mover-se no sentido contrário ao do fluxo da fase líquida. No modo de operação convencional de um LMS as correntes de entrada e saída movem-se para a próxima coluna na direção do fluxo da fase líquida em intervalos de tempos regulares, chamado de Tempo de comutação, t^* , e assim o movimento da fase sólida é simulado. Um ciclo está completo quando as posições iniciais de injeção/recolha de todas as correntes são obtidas. Assim, pode ser concluído que, durante

um ciclo, a mesma coluna assume diferentes funções no processo de separação dependendo da seção em que a coluna se encontra.

24.A patente US6875349B2 (HEIKKILÄ et al., 2005) foi a primeira a descrever um processo de leito móvel simulado compreendendo a separação de ácidos orgânicos, entre outros compostos. O documento descreve o método para fracionar uma solução em duas ou mais frações ricas em diferentes componentes, por LMS. Na altura, o método era diferente dos métodos de LMS do estado da arte onde apenas um perfil se moviam através do circuito do sistema cromatográfico. No novo método descrito, dois ou mais perfis de material dissolvido (perfis de sólidos secos) movem-se por todo leito (todas as colunas do circuito). Porém, neste processo a matéria-prima selecionada provém de grupos diferentes dos que estão no pedido presente (e.g. consistindo em melaço, vinhaça, líquido de cozimento de sulfite, xarope de fructose/glicose, derivados de beterraba, melaço de beterraba sacarina, resíduo de xilitol, mistura de açúcares invertidos, hidrolisados de amido, hidrolisados de madeira, soluções contendo lactose, soluções contendo aminoácidos, caldo de fermentação contendo ácidos orgânicos, hidrolisados de bagaço, soluções contendo inositol, soluções contendo manitol, soluções contendo sorbitol, soluções contendo xilitol, soluções contendo eritritol, soluções contendo ácido glutâmico e soluções contendo glicerol).

25.Mais tarde, (PAANANEN et al., 2012) publicaram a invenção EP2316551B1, que descreve um sistema e processo para fracionar uma soluções em duas ou mais frações. Embora, os produtos da solução a serem recuperados possam incluir um ou mais dos seguintes, glicose, fructose, sacarose, betaina, ramnose, arabinose, manose, rafinose, lactose, lactulose,

maltose, maltiol, inositol, mannitol, glycerol, xilitol, xylose, sorbitol, eritritol ribose, 6-O- α -D-glucopiranosido-D-Sorbitol (1,6-GPS) e 1-O- α -D-glucopiranosido-D-Manitol (1,1-GPM), e ácidos orgânicos ou aminoácidos, tais como o ácido glutâmico, sendo que o documento limita as seguintes soluções originais: melaço, especialmente B-melaço e/ou C-melaços, vinhaça, xarões de fructose e/ou glicose, sucos derivados de beterraba, hidrolisados de madeira, soluções de leite e outras soluções contendo lactose, soluções contendo lactulose, soluções contendo maltose, soluções contendo maltitol ou soluções aminoácidos. Este processo é diferente do processo que se pretende patentar o qual é focado na recuperação de derivados do glicerol não necessitando do modo de operação alternativo previamente descrito.

26.O documento de patente FR2900654A1 (THEOLEYRE; BAUDOUIN, 2007) fornece um processo para separação de ácidos orgânicos através de um leito cromatográfico empacotado com uma resina aniônica. Este método é também caracterizado de tal maneira que o ácido orgânico é o ácido cítrico e a solução aquosa é um produto de fermentação que gera o ácido orgânico citado.

27.No trabalho EP2212004B1 (LANG; SIMPKINS, 2015), um processo para produzir compostos bioativos é descrito, no qual uma pluralidade dessas substâncias entra em contato com um polímero adsorbente. Este polímero apresenta seletividade para pelo menos um dos compostos bioativos presentes na mistura. O documento ainda sugere colunas alimentadas por gravidade e cromatografia flash como configurações adequadas ou dispositivos de cromatografia de leito móvel. Contudo, também descreve que o polímero adsorvente pode ser não-iônico, tal como o Alimentech P495 Inert Adsorbent Polymer fornecido por Bucher Foodtech.

28.O documento US8951416B2 (SARMALA et al., 2015) é baseado no uso de uma combinação de resinas de permuta iônica ácida catiónica forte a resinas de permuta iônica ácida catiónica fraca numa ordem específica e em proporções específicas num sistema de separação cromatográfico por LMS. Especificamente, esse documento US8951416B2 descreve um método de separação de betaina de pelo menos um outro composto proveniente de uma solução fermentativa baseada em sacarina de beterraba, na qual o outro composto a ser separado pode ser o glicerol, um ácido orgânico ou o inositol.

29.Finalmente, a patente US20130345473A1 (ARCHER et al., 2013) revela um processo para a separação de pelo menos um ácido dicarboxílico de uma mistura compreendendo pelo menos um ácido mono-carboxílico e pelo menos um ácido dicarboxílico por um processo cromatográfico. Embora, o documento acima mencionado descreva que a separação pode ser realizada através da tecnologia de leito móvel simulado recorrendo a resinas de permuta iônica, este também restringe que o meio cromatográfico para a permuta deverá ser uma resina de permuta aniônica escolhida entre exemplos comerciais específicos e que a corrente de alimentação é especificamente derivada da oxidação da glicose.

30.Assim, ainda existe a necessidade de desenvolver um processo de separação capaz de purificar derivados do glicerol obtidos da conversão química catalítica do glicerol, tais como a dihidroxiacetona, ácido pirúvico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido mesóxalico, ácido tartrônico, ácido glicérico, gliceraldeído ou ácido

glioxálico, por exemplo, de forma eficiente, gerando uma menor quantidade de resíduos químicos, produzindo compostos de elevada pureza e atingindo produtividades elevadas.

Descrição Resumida

31. Numa forma, de realização o método cromatográfico por leito móvel simulado para a separação de derivados do glicerol a partir de uma solução de alimentação contendo o dito derivado do glicerol e um ou mais outro derivado do glicerol, ou impurezas, compreende:

(a) a seleção de um dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado compreendendo pelo menos duas colunas cromatográficas interligadas em série; onde as ditas colunas contêm um meio de separação (fase estacionária) ou uma mistura de uma variedade de meios de separação, capazes de efetuar de permuta iônica; compreendendo sequencialmente uma porta de eluente, uma porta de extrato, uma porta de alimentação e uma porta de refinado; e simultaneamente,

(b) promovendo o contato, através da dita porta de alimentação, de uma solução de alimentação com o meio de separação equilibrado com uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e

(c) promovendo o contato, através da dita porta de eluente, de um eluente ácido ou básico com o material de separação, onde o eluente pode ser uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e

(d) permitindo a recolha, através das ditas portas de refinado ou de extrato, de uma corrente de refinado ou de extrato, respectivamente, compreendendo a fase líquida e principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do

glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

32. Numa forma de realização, o dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado pode ainda compreender uma segunda porta de eluente para executar gradientes de eluentes dentro da unidade; promovendo o contato, através da dita segunda porta de um eluente, uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura água-orgânicos ou água com o dito meio de separação.

33. Numa forma de realização, os ditos derivados do glicerol do podem ser dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico (OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrônico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA) e ácido glioxálico.

34. Numa forma de realização, a solução de alimentação é o produto da conversão química do glicerol a partir de uma variedade de processos tais como oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise, gasificação, transesterificação seletiva do glicerol e esterificação, eterificação seletiva e carboxialação.

35. Numa forma de realização, o pH da dita solução de alimentação está compreendido entre 1 e 13 através da adição de espécies ácidas ou básicas. Numa forma de realização preferencial o pH da dita solução de alimentação está compreendido entre 1 e 7 pela adição de espécies ácidas ou básicas. Numa forma de realização preferencial o pH da dita solução de alimentação está compreendido entre 1 e 5 pela adição de espécies ácidas ou básicas.

36. Numa forma de realização a solução de alimentação pode ser pretratada por qualquer processo adequado para se obter uma solução de dois ou mais derivados do glicerol com ou sem o glicerol não-reagido e/ou sem impurezas a partir do processo de conversão química do glicerol incluindo, mas não se limitando a, permuta iónica, destilação, centrifugação e filtração.

37. Numa forma de realização, o meio de separação é um material cromatográfico onde o dito material cromatográfico de permuta catiónica é selecionado entre alumina, silicatos de magnésio, sílica, vidro, vidro de porosidade controlada, carvão, carvão poroso, fosfato de zircónio, hidroxiapatite, fosfato de cálcio, carbonato de magnésio, e polímeros ou resinas. Numa forma de realização particular os ditos polímeros ou resinas para a cromatografia de permuta catiónica são selecionados entre hidroxialquilmetacrolato, poliacrilamida, policacrilamina, polimacrolato, poli(hidroxietilmetacrolato), poliestireno, polímeros de estireno-divinilbenzeno, poli(etilenoglicoldimetacrolato), poli(vinilalcool), poli(vinilacetato) e poli(vinilpiridina).

38. Noutra forma de realização, o material cromatográfico de permuta catiónica de cada coluna cromatográfica é equilibrado (condicionado) com uma solução ácida.

Numa forma de realização, o meio de separação é um material cromatográfico onde o dito material cromatográfico de permuta aniónica é selecionado entre polímeros, resinas, sílica, zircão, carvão e alumina, onde os ditos polímeros ou resinas para a cromatografia de permuta aniónica são selecionados entre poli(vinilalcool), poli(metacrilatos), poliestireno com alta densidade de ligações cruzadas e poli(óxido de etileno) e polímeros de estireno ou

etilvinilbenzeno ou copolímeros com ligações cruzadas com divinilbenzeno (e.g., etilvinilbenzeno-divinilbenzeno (EVB-DVB) e acrilonitrila de estireno ou de poliestireno-divinilbenzeno, ácido acrílico, ou ácido metacrílico.

Numa forma de realização, o dito material cromatográfico de permuta aniônica dentro de cada coluna pode ser equilibrado (condicionado) com uma solução básica.

39. Numa forma de realização, o dito material cromatográfico de permuta aniônica dentro de cada coluna pode ser equilibrado (condicionado) com uma solução básica.

40. Numa forma de realização, o eluente é uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água.

41. A cromatografia por leito móvel simulado pode ser praticada por qualquer dispositivo de leito móvel simulado, incluindo mas não se limitando a sistemas de colunas estáticas com múltiplas válvulas e sistemas de colunas rotativas.

Descrição Detalhada

42. Um método novo e inovador para a purificação de derivados do glicerol obtidos do glicerol, por leito móvel simulado foi descoberto.

43. O presente pedido de patente descreve um método cromatográfico por leito móvel simulado para separar um derivado do glicerol de uma mistura de alimentação, contendo o referido derivado do glicerol e pelo menos um composto adicional, tal como outro composto orgânico e/ou outro

derivado do glicerol e/ou glicerol não-reagido e/ou impurezas, compreendendo:

- (a) a seleção de um dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado contendo pelo menos duas colunas cromatográficas interligadas em série; onde as ditas colunas contém um meio de separação (fase estacionária) ou uma mistura de uma variedade de meios de separação, capazes de efetuar de permuta iônica; compreendendo, sequencialmente, uma porta de eluente, uma porta de extrato, uma porta de alimentação e uma porta de refinado; e simultaneamente,
- (b) o promovendo o contato, através da dita porta de alimentação, de uma solução de alimentação com o meio de separação equilibrado com uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e
- (c) o promovendo o contato, através da dita porta de eluente, de um eluente ácido ou básico com o material de separação, onde o eluente pode ser uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água;
- (d) permitindo a recolha, através das ditas portas de refinado ou de extrato, de uma corrente de refinado ou de extrato, respectivamente, compreendendo a fase líquida e principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

44.A solução de alimentação pode ser uma corrente contendo glicerol (ou o chamado glicerol bruto) obtido a partir da produção do biodiesel, e que poderá ser proveniente de diferentes matérias-primas, ou uma solução de glicerol refinado em qualquer concentração, onde a solução de alimentação pode conter impurezas.

45.Os materiais ou meios de separação podem ser silicas, silicas funcionalizadas, aluminas, carvão, zeolitos funcionalizados ou não, poliestireno, poliacrilamida, poliestireno com ligações cruzadas, poliacrilatos ou outras resinas e o eluente pode ser uma solução ácida ou básica ou água-orgânico ou água.

Processo de Separação

46.O pedido de patente atual descreve com um método cromatográfico de leito móvel simulado para separação de um ou mais derivados do glicerol de uma solução de alimentação proveniente de processos conversão químicos do glicerol em derivados do glicerol compreendendo:

(a) a seleção de um dispositivo de leito móvel simulado compreendendo pelo menos duas colunas cromatográficas interligadas em série; onde as ditas colunas contêm um meio de separação (fase estacionária) ou uma mistura de uma variedade de meios de separação, capazes de efetuar de permuta iônica; compreendendo, sequencialmente, uma porta de eluente, uma porta de extrato, uma porta de alimentação e uma porta da refinado; e simultaneamente,

(b) promovendo o contato, através da dita porta de alimentação, de uma solução de alimentação com o meio de separação equilibrado com uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água;

(c) promovendo o contato, através da dita porta de eluente, de um eluente ácido ou básico com o material de separação, onde o eluente pode ser uma solução ácida or básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e

(d) a permitindo a recolha, através das ditas portas de refinado ou de extrato, de uma corrente de refinado ou de

extrato, respectivamente, compreendendo fase líquida e principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

47.O dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado pode ainda compreender correntes adicionais de refinado ou de extrato permitindo a execução de separações ternárias, pseudo-ternárias ou de ordens superiores; a recolha, através das ditas portas de saída, uma corrente de refinado ou de extrato compreendendo a fase móvel fluida, uma solução ácida ou solução básica ou mistura de água-orgânicos ou água e principalmente um dos ditos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação; pode ainda compreender uma segunda porta de eluente para executar gradientes de eluentes dentro da unidade; promovendo o contato, através da dita segunda porta de eluente, de uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura água-orgânicos ou água com o dito meio de separação.

48.Embora a descrição anterior se refira a uma corrente de alimentação contendo vários derivados do glicerol, como ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos, esta poderá ainda compreender estes ácidos na forma de sal, sais estes que poderão incluir sais de sódio, potássio, cálcio e magnésio (e.g., tartronato, glicerato, oxalato, glicolato, dihidroxiacetonato), ou cetonas ou aldeídos ou esters ou éteres, entre outros.

49. Antes do contato descrito em (b), o pH da dita solução de alimentação pode ser ajustado para um pH entre 1 e 13, o qual pode ser ajustado para valores entre 1 e 7 ou entre 1 e 5, através da adição de um material ácido ou básico. O pH da solução de alimentação pode ser ajustado pela adição de qualquer composto adequado para correção do pH escolhido. Compostos ácidos adequados incluem, mas não são limitados a, ácido hidrolórico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Preferencialmente deverá ser utilizado ácido sulfúrico. Compostos básicos adequados incluem, mas não são limitados a, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amónia e amoniaco.

Meio de Separação

50.0 segundo aspecto do presente pedido de patente está relacionado com o processo de separação cromatográfico para separação de um derivado do glicerol, a partir de uma mistura contendo um derivado do glicerol, e um ou mais outro componente, o qual pode ser um outro derivado do glicerol e/ou glicerol não-reagido e/ou impurezas onde o desorbente pode ser uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura água-orgânicos ou água, e o meio de separação e um material cromatográfico.

51. Assim como apresentado anteriormente, o eluente pode ser uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura água-orgânicos ou água. Quaisquer dessas soluções devem ser preparadas de tal forma que o seu pH esteja compreendido entre 1 e 13, idealmente entre 1 e 7 ou mais idealmente entre 1 e 5. Um processo de separação cromatográfico que usa água pouco acidificada como eluente é vantajoso porque reduz os impactos ambientais e porque reduz a necessidade de

equipamentos adicionais para a separação do derivado do glicerol do eluente.

52.A dita coluna ou colunas podem conter um material cromatográfico capaz de efetuar permuta iónica compreendendo um grupo funcional selecionado a partir de um grupo consistindo em sulfonatos, alquilsulfonatos, fenilsulfonatos, alquilfenilsulfonatos ou quaisquer mistura destes.

a. O material cromatográfico pode ser uma resina de permuta catiónica forte. O material cromatográfico de resina de permuta catiónica forte pode compreender um grupo sulfonato.

b. O material cromatográfico de permuta catiónica do presente pedido de patente compreende preferencialmente um ou mais materiais de suporte cromatográfico (i.e., fases estacionárias).

c. Materias de suporte cromatográficos adequados para a cromatografia de permuta catiónica incluem, mas não são limitados a, alumina, silicatos de magnésio, sílica, vidro, vidro com poros controlados, carvão, carvão poroso, fosfato de zircónio, hidroxiapatite, fosfato de cálcio, carbonato de magnésio, e polímeros ou resinas.

d. Polímeros ou resinas adequadas para a cromatografia de permuta catiónica incluem, mas não são limitados a, hidroxialquilmetacrolato, poliacrilamida, policacrilamina, polimacrolato, poli(hidroxietilmetacrolato), poliestireno, polímeros de estireno-divinilbenzeno, poli(etilenoglicoldimetacrolato), poli(vinilalcool),

poli(vinilacetato) e poli (vinilpiridina). Preferencialmente, os polímeros e resinas deverão ser de estireno-divinilbenzeno.

e. O material cromatográfico de permuta catiónica do presente pedido de patente compreende ainda uma pluralidade de ligantes, selecionados a partir de um ou mais grupos funcionais adequados para a permuta iónica. Esses grupos funcionais incluem, mas não são limitados a, ácido sulfónico, ácido alquilsulfónico, ácido fenilsulfónico, ácido alquilfenilsulfónico e sais destes. Preferencialmente os grupos funcionais são ácidos sulfónicos e os seus sais.

f. Exemplos específicos de materiais cromatográficos de permuta catiónica baseados em sílica incluem, mas não são limitados a, ADSORBOSPHERE SCX, BAKERBOND SCX, PARTISIL SCX, SPHERISORB S SCX, SUPELCOSIL LC-3SCX, ULTRASILCX, and ZORBAX 300 SCX.

g. Exemplos específicos de polímeros ou resinas de permuta catiónica que podem ser usados incluem, mas não são limitados a, AMBERLITE 200, AMBERLITE IR-118H, AMBERLITE IR-120PLUS, AMBERLITE IR-122, AMBERLITE IR-130C, AMBERLITE I6641, AMBERLITE IRP-69, DOWEX 50X1-100, DOWEX 50X2-100, DOWEX 50X2-200, DOWEX 50X2-400, DOWEX 50X4-100, DOWEX 50X4-200, DOWEX 50X4-200R, DOWEX 50X4-400, DOWEX 18880, DOWEX 50X8-100, DOWEX 50X8-200, DOWEX 50X8-400, DIAION 1-3561, DIAION 1-3565, DIAION 1-3570, DIAION 1-3573, DIAION 1-3577, DIAION 1-3581, DUOLITE D 5427, e DUOLITE D 5552, os quais podem ser fornecidos pela Sigma-Aldrich, St. Louis Missouri, U.S.A.; DIAION HPK25, DIAION PK208, DIAION PK228,

DIAION SK1B, DIAION SK1BS, DIAION SK104, DIAION SK112, DIAION SK116, DOWEX HCR-S, DOWEX HCR-W2, DOWEX MSC-1, DOWEX 650C, DOWEX G-26, DOWEX 88, DOWEX MONOSPHERE 88, DOWEX MONOSPHERE 99K/320, DOWEX MONOSPHERE 99K/350, DOWEX MONOSPHERE 99Ca/320, DOWEX MONOSPHERE 99Ca/350, DOWEX Marathon C, DOWEX -032, DOWEX -406, DOWEX -437, DUOLITE C-280, e DUOLITE C-291, os quais podem ser fornecidos pela Supelco, Inc., Bellefonte, Pensilvania, E.U.A.; AMBERLITE IR-120, AMBERLITE IR-120B, AMBERLITE IR-200C, AMBERLITE CG 6000, DIAION SK-1B, DOWEX XUS 40406.00, DOWEX XUS 43518, e DOWEX C500ES.

h. O material cromatográfico de permuta catiónica de cada coluna cromatográfica pode ser equilibrado (condicionado) com uma solução ácida.

O material cromatográfico de permuta aniónica do presente pedido de patente compreende preferencialmente um ou mais materiais de suporte cromatográfico.

i. Materiais de suporte cromatográficos adequados para a cromatografia de permuta aniónica incluem, mas não são limitados a, polímeros, resinas, sílica, zircona, carvão e alumina.

j. Polímeros ou resinas adequados para a cromatografia de permuta aniónica incluem, mas não são limitados a: poli(vinilalcool), poli(metacrilatos), poliestireno com alta densidade de ligações cruzadas e poli(óxido de etileno) e polímeros de estireno ou etilvinilbenzeno ou copolímeros com ligações cruzadas com divinilbenzeno (e.g., etilvinilbenzeno-divinilbenzeno (EVB-DVB) e acrilonitrila de estireno ou de poliestireno-divinilbenzeno, ácido acrílico, ou

ácido metarílico. Por exemplo: copolímero de acrilato-divinilbenzeno, copolímero de metil acrilato-divinilbenzeno, polímero de poliacrilonitrila, polímero de poliacrilato, ou polímero de polimetacrilato.

k. O material cromatográfico de permuta aniônica do presente pedido de patente compreende ainda uma pluralidade de ligantes, selecionados a partir de um ou mais grupos funcionais adequados para a permuta iônica. Esses grupos funcionais são obtidos através de um procedimento de aminação durante o processo de produção do material cromatográfico de permuta aniônica. Esse processo de aminação pode utilizar, não estando limitado a, trimetilamina, trihexilamina, dietilenotriamina, dimetilhidrazina não simétrica, dimetiletanolamina, metilamina, dimetilamina, metilditanolamina ou trietanolamina.

l. Exemplos específicos de materiais cromatográficos de permuta aniônica incluem, mas não são limitados a, LCA01/"Sykam" (Alemanha); Gelpack GL-IC-A23/"Hitachi", (Japão); PRP-X100/"Hamilton", PRP-X110/"Hamilton", ICsep AN1/"Transgenomic", ICsep AN1-SC/"Transgenomic", ICsep AN300/"Transgenomic", Csep AN300B/"Transgenomic", Star Ion A300/"Phenomenex" (EUA); Metrosep A Supp 1/"Metrohm", Metrosep A Supp 1 HS/"Metrohm", Metrosep A Supp 3/"Metrohm", Metrosep A Supp 10/"Metrohm", Metrosep A Supp 15/"Metrohm", Metrosep A Supp 16/"Metrohm" (Suíça);

m. O dito material cromatográfico de permuta aniônica de cada coluna pode ser equilibrado (condicionado) com uma solução básica.

53. Noutro aspecto do presente pedido de patente, o processo de separação aqui publicado pode também incluir uma separação seletiva por membrana (por exemplo, membranas de nanofiltração) em combinação com o processo de separação cromatográfico aqui descrito. A separação seletiva por membrana pode ser executada antes ou depois da separação cromatográfica. Por exemplo, técnicas de separação seletiva por membrana, tais como separação por membrana de nanofiltração, podem ser usadas para reduzir a quantidade de impurezas contidas numa mistura (e.g., uma mistura reacional obtida do processo de oxidação do glicerol contendo os seus derivados) antes de alimentar a mistura ao dispositivo de separação cromatográfica.

Derivados do Glicerol

54. A solução de alimentação pode ser resultante de um processo de conversão química do glicerol através de uma variedade de processos tais como oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise, gasificação, transesterificação seletiva do glicerol e esterificação, eterificação seletiva e carboxilação.

55. Num modo de execução a solução de alimentação pode ser pretratada por qualquer processo adequado para se obter uma solução de dois ou mais derivados do glicerol com ou sem o glicerol não-reagido e/ou sem impurezas a partir do processo de conversão química do glicerol incluindo, mas não se limitando a, permuta iónica, destilação, centrifugação e filtração.

56.Os derivados podem ser dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico (OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrônico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA) e ácido glioxálico.

57.O método revelado aqui pode ser executado com qualquer dispositivo de cromatografia de leito móvel simulado, incluindo mas não limitado sistemas de colunas estáticas com múltiplas válvulas e sistemas de colunas rotativas.

58.O método do presente pedido de patente é descrito em maiores detalhes nos seguintes exemplos não sendo limitado por estes.

Exemplo 1

59.Este exemplo descreve a purificação de uma mistura binária contendo ácido glicérico e ácido tartrônico produzidos a partir da oxidação catalítica do glicerol. Uma solução de ácido sulfúrico 4mM foi utilizada como eluente e uma resina de poliestireno divinibenzeno (PS/DVB) (marca Dowex® 50WX-2), na forma de hidrogénio (2%), mesh de 200-400, da The Dow Chemical Company (EUA) foi utilizada como meio de separação.

60.A separação por leito móvel simulado (LMS) foi executada numa unidade contendo 6 colunas de aço inoxidável com 100mm de altura e 20mm de diâmetro empacotada com a resina ácida Dowex® 50WX-2.

61.Amostras dos perfis de concentração interna foram recolhidas a 25%, 50%, 75% do tempo de comutação, através de uma válvula de 6 vias instalada entre duas colunas. Estando a válvula fixa, como na tecnologia de LMS existe uma continua e cíclica troca da posição de todas as colunas em relação às

correntes de entrada e saída, essas amostras forneceram a informação necessária para determinar o perfil de concentração interna dos compostos.

62. Uma mistura de ácido glicérico (10/L) e ácido tartrônico (5g/L) foi separada. Os caudais foram: 6.93ml/min para a corrente de eluente, 1.16ml/min para a corrente de alimentação, 4.81ml/min para a corrente de refinado, 3.5ml/min para a corrente de extrato e 8.4ml/min para a corrente de reciclo. O tempo de comutação foi definido como 2 min.

63. Adicionalmente, foi utilizada uma coluna por seção nas seções 1 e 4 (da fig. 1) (localizadas entre as correntes de eluente e extrato e entre as correntes de refinado e reciclo, respectivamente) e duas colunas por seção nas seções 2 e 3 (localizadas entre as correntes de extrato e de alimentação e entre as correntes de alimentação e de refinado, respectivamente). Este é o primeiro método de produção industrial do ácido glicérico e tartrônico.

64. Os perfis de concentração interna a metade do tempo de comutação após ser alcançando o estado ciclo estacionário são apresentados na FIG 2. Os principais parâmetros de performance são apresentados na tabela 1A.

TABELA 1A

Principais Parâmetros de Performance	
Produtividade do Extrato ($\text{kg m}^{-3}_{\text{ads}} \text{ day}^{-1}$)	115
Produtividade do Refinado ($\text{kg m}^{-3}_{\text{ads}} \text{ day}^{-1}$)	79
Consumo de Eluente ($\text{m}^3_{\text{desorbente}} \text{ kg}^{-1}_{\text{produto}}$)	0.5
Pureza de Extrato (%)	100

Pureza de Refinado (%)	80
Recuperação de GCA(%)	83
Recuperação de TTA (%)	100

Exemplo 2

65. Este exemplo descreve a purificação de uma mistura pseudo-binária, através da qual duas frações de derivados do glicerol (A e B mais C) podem ser purificadas. Nesse caso, a separação da fração A (ácido oxálico) da fração B (ácido glicérico e glicerol não-reagido) mais a fração C (ácido tartrônico).

66. Uma solução de ácido sulfúrico 4mM foi utilizada como eluente e uma resina de poliestireno divinibenzene (PS/DVB) (marca Dowex® 50WX-2), na forma de hidrogénio (2%), mesh de 200-400, da The Dow Chemical Company (EUA) foi utilizada como meio de separação.

67. A separação por leito móvel simulado (LMS) foi executada numa unidade com 6 colunas de aço inoxidável com 100mm de altura e 20mm de diâmetro empacotada com a resina ácida Dowex® 50WX-2.

68. Amostras dos perfis de concentração interna foram recolhidas a 25%, 50%, 75% do tempo de comutação, através de uma válvula de 6 vias instalada entre duas colunas. Estando a válvula fixa, como na tecnologia de LMS existe uma contínua e cíclica troca da posição de todas as colunas em relação às correntes de entrada e saída, essas amostras forneceram a informação necessária para determinar o perfil de concentração interna dos compostos.

69. Uma mistura de ácido oxálico (16.5g/L), ácido tartrônico (7.2g/L), ácido glicérico (0.6g/L), e glicerol não-reagido (0.6g/L) foi separada. Os caudais foram: 8.37mL/min para a corrente de eluente, 1.24mL/min para a corrente de alimentação, 2.78mL/min para a corrente de refinado, 6.83mL/min para a corrente de extrato e 9.07mL/min para a corrente de reciclo. O tempo de comutação foi definido como 2.02 min.

70. Adicionalmente, foi utilizada uma coluna por seção nas seções 1 e 4 (da fig. 1) localizada entre as correntes de eluente e extrato e entre as correntes de refinado e reciclo, respectivamente) e duas colunas por seção nas seções 2 e 3 (localizadas entre as correntes de extrato e de alimentação e entre as correntes de alimentação e de refinado, respectivamente).

71. Os perfis de concentração interna ao meio do tempo de comutação após ser alcançando o estado ciclo estacionário são apresentados na FIG 3. Os principais parâmetros de performance são apresentados na tabela 2A.

TABELA 2A

Principais Parâmetros de Performance	
Produtividade do Extrato ($\text{kg m}^{-3}_{\text{ads}} \text{ day}^{-1}$)	110.25
Produtividade do Refinado ($\text{kg m}^{-3}_{\text{ads}} \text{ day}^{-1}$)	215.36
Consumo de Eluente ($\text{m}^3_{\text{desorbente}} \text{ kg}^{-1}_{\text{produto}}$)	0.31
Pureza de Extrato (%)	97.94
Pureza de Refinado (%)	99.94
Recuperação da Fração B+C Extrato (%)	99.39
Recuperação da Fração A (%)	99.83

Exemplo 3

72. Este exemplo descreve a purificação de uma mistura pseudo-ternária, através da qual três frações de derivados do glicerol (A, B e C) podem ser purificadas. Nesse caso, a separação da fração A (ácido oxálico) da fração B (ácido glicérico e glicerol não-reagido) mais a fração C (ácido tartrónico) foi primeiro executada seguindo o procedimento descrito no exemplo 2. Depois, uma outra unidade de LMS interligada em série com a anterior executou a purificação final entre a fração B (ácido glicérico e glicerol não-reagido) e a fração C (ácido tartrónico).

73. Uma solução de ácido sulfúrico 4mM foi utilizada como eluente e uma resina de poliestireno divinibenzene (PS/DVB) (marca Dowex® 50WX-2), na forma de hidrogénio (2%), mesh de 200-400, da The Dow Chemical Company (EUA) foi utilizada como meio de separação.

74. A separação por leito móvel simulado (LMS) foi executada numa unidade com 6 colunas de aço inoxidável com 100mm de altura e 20mm de diâmetro empacotada com a resina ácida Dowex® 50WX-2.

75. Amostras dos perfis de concentração interna foram recolhidas a 25%, 50%, 75% do tempo de comutação, através de uma válvula de 6 vias instalada entre duas colunas. Estando a válvula fixa, como na tecnologia de LMS existe uma contínua e cíclica troca da posição de todas as colunas em relação as correntes de entrada e saída, essas amostras forneceram a informação necessária para determinar o perfil de concentração interna dos compostos.

76. Uma mistura de ácido tartrônico (7.83g/L), ácido glicérico (0.65g/L) glicerol não-reagido (0.65g/L) foi purificada na segunda unidade de LMS. Os caudais foram: 5.02mL/min para a corrente de eluente, 1.21mL/min para a corrente de alimentação, 2.69mL/min para a corrente de refinado, 3.55mL/min para a corrente de extrato e 9.07mL/min para a corrente de reciclo. O tempo de comutação foi definido como 2.00 min.

77. Adicionalmente, foi utilizada uma coluna por seção nas seções 1 e 4 (da fig. 1) localizada entre as correntes de eluente e extrato e entre as correntes de refinado e reciclo, respectivamente) e duas colunas por seção nas seções 2 e 3 (localizadas entre as correntes de extrato e de alimentação e entre as correntes de alimentação e de refinado, respectivamente).

78. Os perfis de concentração interna ao meio do tempo de comutação após ser alcançando o estado ciclo estacionário são apresentados na FIG 4. Os principais parâmetros de performance são apresentados na tabela 3A.

TABELA 3A

Principais Parâmetros de Performance	
Produtividade do Extrato ($\text{kg m}^{-3}_{\text{ads}} \text{ day}^{-1}$)	17.17
Produtividade do Refinado ($\text{kg m}^{-3}_{\text{ads}} \text{ day}^{-1}$)	105.72
Consumo de Eluente ($\text{m}^3_{\text{desorbente}} \text{ kg}^{-1}_{\text{produto}}$)	0.68
Pureza de Extrato (%)	97.27
Pureza de Refinado (%)	99.61

Recuperação da Fração B (%)	97.22
Recuperação da Fração C (%)	99.37

Breve descrição das figuras

79. Para um entendimento mais fácil do presente pedido de patente, figuras anexas representam as formas preferidas de implementação contudo não têm o objetivo de limitar a técnica revelada.

80. FIG. 1 é um diagrama esquemático de um processo cromatográfico de leito móvel simulado utilizado para separar duas frações, A (com menor afinidade para meio de separação) e B (com maior afinidade para meio de separação). A seção 1 é a zona de regeneração do meio de separação (fase sólida) e onde a fração B se move com o eluente até ser removida na porta de extrato. As seções 2 e 3 são as zonas onde a fração B se move com o meio de separação para ser removida na porta de extrato e onde a fração A se move com o eluente (ou fase líquida) para ser removida na porta de refinado. A seção 4 é a zona de regeneração do eluente e onde a fração A se move com o meio de separação para ser removida na porta de refinado.

81. A FIG. 2 apresenta o perfil de concentração interna ao meio do tempo de comutação depois de ser alcançado o estado estacionário estacionário cíclico. Linhas pontilhadas representam o GCA e linhas sólidas representam o TTA. A coordenada horizontal apresenta a posição axial das colunas do equipamento de LMS e a coordenada vertical apresenta a concentração (g/L).

82.A FIG. 3 apresenta o perfil de concentração interna ao meio do tempo de comutação depois de ser alcançado o estado estacionário estacionário cíclico. Linhas pontilhadas representam a fração A e linhas sólidas representam a fração B mais a fração C. A coordenada horizontal apresenta a posição axial das colunas dentro do equipamento de LMS e a coordenada vertical apresenta a concentração (g/L).

83.A FIG. 4 apresenta o perfil de concentração interna ao meio do tempo de comutação depois de ser alcançado o estado estacionário estacionário cíclico. Linhas pontilhadas representam a fração C e linhas sólidas representam a fração B. A coordenada horizontal apresenta a posição axial das colunas dentro do equipamento de LMS e a coordenada vertical apresenta a concentração (g/L).

Melhor modo de conduzir a invenção

84.As formas de realização preferidas do presente pedido de aplicação serão descritas em detalhe posteriormente. Contudo, as formas de realização aqui descritas não têm o intuito de limitar o âmbito do presente pedido.

85.Numa forma, de realização o método cromatográfico por leito móvel simulado para a separação de derivados do glicerol a partir de uma solução de alimentação contendo o dito derivado do glicerol e um ou mais outro derivado do glicerol, ou impurezas, compreende:

(a) a seleção de um dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado compreendendo pelo menos duas colunas cromatográficas interligadas em série; onde as ditas colunas contêm um meio de separação (fase estacionária) ou uma

mistura de uma variedade de meios de separação, capazes de efetuar de permuta iônica; compreendendo sequencialmente uma porta de eluente, uma porta de extrato, uma porta de alimentação e uma porta de refinado; e simultaneamente,

(b) promovendo o contato, através da dita porta de alimentação, de uma solução de alimentação com o meio de separação equilibrado com uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e

(c) promovendo o contato, através da dita porta de eluente, de um eluente ácido ou básico com o material de separação, onde o eluente pode ser uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e

(d) permitindo a recolha, através das ditas portas de refinado ou de extrato, de uma corrente de refinado ou de extrato, respectivamente, compreendendo a fase líquida e principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

86. Numa forma de realização, o dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado pode ainda compreender correntes adicionais de refinado ou de extrato permitindo a execução de separações ternárias, pseudo-ternárias ou de ordens superiores; a remoção, através das ditas portas de saída, uma corrente de refinado ou de extrato compreendendo a fase móvel fluida, uma solução ácida ou solução básica ou mistura de água-orgânicos ou água e principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

87. Numa forma de realização, o dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado pode ainda compreender uma segunda porta de eluente para executar gradientes de eluentes dentro da unidade; promovendo o contato, através da dita segunda porta de um eluente, uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura água-orgânicos ou água com o dito meio de separação.

88. Numa forma de realização, os ditos derivados do glicerol do podem ser dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico (OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrónico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA) e ácido glioxálico.

89. Numa forma de realização, a solução de alimentação é o produto da conversão química do glicerol a partir de uma variedade de processos tais como oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise, gasificação, transesterificação seletiva do glicerol e esterificação, eterificação seletiva e carboxialação.

90. Numa forma de realização, o pH da dita solução de alimentação está compreendido entre 1 e 13 através da adição de espécies ácidas ou básicas. Numa forma de realização preferencial o pH da dita solução de alimentação está compreendido entre 1 e 7 pela adição de espécies áciads ou básicas. Numa forma de realização preferencial o pH da dita solução de alimentação está compreendido entre 1 e 5 pela adição de espécies áciads ou básicas.

91. Numa forma de realização a solução de alimentação pode ser pretratada por qualquer processo adequado para se obter

uma solução de dois ou mais derivados do glicerol com ou sem o glicerol não-reagido e/ou sem impurezas a partir do processo de conversão química do glicerol incluindo, mas não se limitando a, permuta iónica, destilação, centrifugação e filtração.

92.Noutra forma de realização antes do passo (b), a solução de alimentação é pré-tratada por qualquer outro processo adequado para se obter uma solução de dois ou mais derivados do glicerol com ou sem o glicerol não-reagido e/ou sem impurezas vindas do processo de conversão química do glicerol incluindo, mas não se limitando a, permuta iónica, centrifugação e filtração, incluindo ultrafiltração.

93.Numa forma de realização, o meio de separação é um material cromatográfico onde o dito material cromatográfico de permuta catiónica é selecionado entre alumina, silicatos de magnésio, sílica, vidro, vidro de porosidade controlada, carvão, carvão poroso, fosfato de zircónio, hidroxiapatite, fosfato de cálcio, carbonato de magnésio, e polímeros ou resinas. Numa forma de realização particular os ditos polímeros ou resinas para a cromatografia de permuta catiónica são selecionados entre hidroxialquilmetacrolato, poliacrilamida, poliacrilamina, polimacrolato, poli(hidroxietilmetacrolato), poliestireno, polímeros de estireno-divinilbenzeno, poli(etilenoglicoldimetacrolato), poli(vinilalcool), poli(vinilacetato) e poli(vinilpiridina).

94.Noutra forma de realização, o material cromatográfico de permuta catiónica de cada coluna cromatográfica é equilibrado (condicionado) com uma solução ácida.

95. Numa forma de realização, o meio de separação é um material cromatográfico onde o dito material cromatográfico de permuta aniônica é selecionado entre polímeros, resinas, sílica, zircão, carvão e alumina, onde os ditos polímeros ou resinas para a cromatografia de permuta aniônica são selecionados entre poli(vinilalcool), poli(metacrilatos), poliestireno com alta densidade de ligações cruzadas e poli(óxido de etileno) e polímeros de estireno ou etilvinilbenzeno ou copolímeros com ligações cruzadas com divinilbenzeno (e.g., etilvinilbenzeno-divinilbenzeno (EVB-DVB) e acrilonitrila de estireno ou de poliestireno-divinilbenzeno, ácido acrílico, ou ácido metacrílico. Numa forma de realização, o dito material cromatográfico de permuta aniônica dentro de cada coluna pode ser equilibrado (condicionado) com uma solução básica.

96. Numa forma de realização, o eluente é uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água.

97. A cromatografia por leito móvel simulado pode ser praticada por qualquer dispositivo de leito móvel simulado, incluindo mas não se limitando a sistemas de colunas estáticas com múltiplas válvulas e sistemas de colunas rotativas.

98. Nesta descrição não está de nenhuma maneira restrita as formas de implementação apresentadas aqui e qualquer pessoa com um conhecimento médio da área pode utilizar diversas possibilidades para modificação desta descrição sem se afastar da ideia geral assim como definido pelas reivindicações. As formas de realização preferidas para a implementação descrita acima podem obviamente ser combinadas

entre si. As seguintes reivindicações definem melhor as formas preferidas de implementação.

Referências

99.Archer, R.; Diamond, G.; Dias, E.; Murphy, V.; Petro, M.; Super, J. US9487465, 2016.

100.Broughton, D.; Gerhold, C. US2985589, 1961.

101.Charney, W. US4076589, 1978.

102.Chen, G. Q. New challenges and opportunities for industrial biotechnology. Microbial cell factories, 11(1), 111, 2012.

103.FAN, X.; BURTON, R.; ZHOU, Y. Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals - Mini Review. The Open Fuels & Energy Science Journal, v. 3, n. 1, 2010.

104.FUJIWARA, K. et al. US5254729A, 1993.

105.Green S. US2948658, 1960.

106.Habe, H.; Shimada, Y., Fukuoka, T.; Kitamoto, D., Itagaki, M.; Watanabe, K., Yanagishita, H.; Sakaki, K. Two-stage electrodialytic concentration of glyceric acid from fermentation broth, J. Biosci. Bioeng. 110 (2010) 690-695. doi:10.1016/J.JBIOSEC.2010.07.003.

107.Hatch, R. US4621153A, 1986.

108.HEIKKILÄ, H. et al. US6875349B2, 2005.

109.HIROYUKI, M.; AKIHIRO, K. JP2003221359, 2003.

Herman, H. US8425770, 2013.

110.Hurley, R. B.; Williamsburg, Va. US4319045, 1982.

111.Jiaying Cai, Hong Ma, Junjie Zhang, Zhongtian Du, Yizheng Huang, Ji Gao, Jie Xu. Catalytic oxidation of glycerol to tartronic acid over Au/HY catalyst under mild conditions. Chinese Journal of Catalysis 35 (2014) 1653-1660.

112.John L. US2152852. 1939.

113.KOLFSCHOTEN, R.; Sanders, J. WO2016083455A1, 2016.

114.Lang, T.; Simpkins, W. US8735573, 2014.

115.Larson A. US2153064. 1939.

116.Leupold, E.; Wojtech, B., Arpe, H. J. DE2812683A1, 1979.

117.Maeda, T.; Nakazawa, I. US5245078, 1993.

118.McCulloch, B.; Goodman, W. US5071560, 1991.

119.Milttenberger K; Hydroxycarboxylic Acids, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th ed. (1999-2014). NY, NY: John Wiley & Sons. Online Posting Date: June 15, 2000.

120.Paananen, H.; Kuisma, J.; Heikkilä, H.; Ravanko, V.; Lewandowski, J.; KÄRKI, A. EP2316551B1, 2012.

121.Sarmala, P.; Paananen, H.; Saari, P.; Kekäläinen, K.; Kuisma, J. US8951416, 2015.

122.Scharlemann, J.P.W., Laurance, W.F.: How Green Are Biofuels? Science 319(5859), 43-44, 2008.

123.Shattuck M. US2443482. 1948.

124.Theoleyre, M.; Baudouin, S. FR2900654A1, 2007.

125.Zhang, P.; Meng, X. CN103450006A, 2013.

REIVINDICAÇÕES**"PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO GLICEROL**

1. PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO GLICEROL caracterizado por ser cromatográfico por leito móvel simulado para separar um derivado do glicerol de uma mistura de alimentação, contendo o derivado do glicerol e pelo menos um outro composto, tal como outro composto orgânico e/ou outro derivado do glicerol e/ou glicerol não-reagido e/ou impurezas, compreendendo:

(a) a seleção de um dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado compreendendo pelo menos duas colunas cromatográficas interligadas em série; onde as ditas colunas contém um meio de separação (fase estacionária) ou uma mistura de uma variedade de meios de separação, capazes de efetuar permuta iônica; sequencialmente compreendendo uma porta de eluente, uma porta de extrato, uma porta de alimentação e uma porta de refinado; e simultaneamente,

(b) promovendo o contato, através da dita porta de alimentação, de uma solução de alimentação com o meio de separação equilibrado com uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água; e

(c) promover o contato, através da dita porta de eluente, de um eluente ácido ou básico com o material de separação, onde o eluente pode ser uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água;

(d) permitir a recolha, através das ditas portas de refinado ou de extrato, de uma corrente de refinado ou de extrato, respectivamente, compreendendo a fase líquida e

principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado compreender ainda correntes adicionais de refinado ou extrato; a recolher, através das ditas portas de saída, uma corrente de refinado ou de extrato compreendendo o eluente, uma solução ácida ou básica ou uma mistura de água-orgânico ou água e principalmente um dos derivados do glicerol, podendo ainda possuir uma percentagem de um dos ditos derivados do glicerol, e/ou glicerol não-reagido, e/ou impureza presentes na dita solução de alimentação.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado poder ainda compreender uma segunda porta de eluente para executar gradientes de eluentes dentro da unidade; promovendo o contato, através da dita segunda porta de eluente, de uma solução ácida ou uma solução básica ou uma mistura água-orgânicos ou água com o dito meio de separação.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o dito derivado do glicerol ser selecionado a partir da dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico

(OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrônico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA), ácido glioxálico (GOX) ou qualquer outro derivado do glicerol

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a solução de alimentação ser o produto da conversão química do glicerol a partir de uma variedade de processos tais como oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise, gasificação, transesterificação seletiva do glicerol e esterificação, eterificação seletiva e carboxialação.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o pH da dita solução de alimentação estar compreendido entre 1 e 13 através da adição de espécies ácidas ou básicas.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o pH da dita solução de alimentação estar compreendido entre 1 e 7 através da adição de espécies ácidas ou básicas.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o pH da dita solução de alimentação estar compreendido entre 1 e 5 através da adição de espécies ácidas ou básicas.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a solução de alimentação ser pré-tratada por qualquer outro processo adequado para se obter uma solução de dois ou mais derivados do glicerol com ou sem o glicerol não-reagido e/ou sem impurezas.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o processo de pré-tratamento ser um processo selecionado entre permuta iônica, destilação, centrifugação ou filtração.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o dito material de separação ser um material cromatográfico de permuta catiónica ou aniônica.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o dito material cromatográfico de permuta catiónica ser selecionado a partir de alumina, silicatos de magnésio, sílica, vidro, vidro de porosidade controlada, carvão, fosfato de zircônio, hidroxiapatite, fosfato de cálcio, carbonato de magnésio, e polímeros ou resinas.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por os ditos polímeros ou resinas para a cromatografia de permuta catiónica serem selecionados entre hidroxialquilmetacrolato, poliacrilamida, policacrilamina, polimacrolato, poli (hidroxietilmetacrolato), poliestireno, polímeros de estireno-divinilbenzeno, poli (etilenoglicoldimetacrolato), poli (vinilalcool), poli(vinilacetato) e poli (vinilpiridina).

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 e 13, caracterizado por o dito material cromatográfico de

permuta catiónica de cada coluna cromatográfica ser equilibrado com uma solução ácida ou uma mistura de água-orgânico ou água;

15. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o dito material cromatográfico de permuta aniônica ser selecionado a partir de polímeros, resinas, sílica, zircona, carvão e alumina.

16. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por os ditos polímeros ou resinas para a cromatografia de permuta aniônica poderem ser selecionados entre poli(vinilalcool), poli(metacrilatos), poliestireno com alta densidade de ligações cruzadas e poli(óxido de etileno) e polímeros de estireno ou etilvinilbenzeno ou copolímeros com ligações cruzadas com divinilbenzeno (e.g., etilvinilbenzeno-divinilbenzeno (EVB-DVB) e acrilonitrila de estireno ou de poliestireno-divinilbenzeno, ácido acrílico, ou ácido metacrílico.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 e 16, caracterizado por o dito material cromatográfico de permuta aniônica de cada coluna cromatográfica ser equilibrado com uma solução básica ou uma mistura de água-orgânico ou água;

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o eluente ser uma solução ácida ou solução básica ou uma mistura de água-orgânico ou água;

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o pH da dita solução de alimentação estar compreendido entre 1 e 13 através da adição de espécies ácidas ou básicas.

20. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o pH da dita solução de alimentação estar compreendido entre 1 e 17 através da adição de espécies ácidas ou básicas.

21. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o pH da dita solução de alimentação estar compreendido entre 1 e 5 através da adição de espécies ácidas ou básicas.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a cromatografia de leito móvel simulado poder ser praticada com qualquer dispositivo cromatográfico de leito móvel simulado mas não limitado sistemas de colunas estáticas com múltiplas válvulas e sistemas de colunas rotativas.

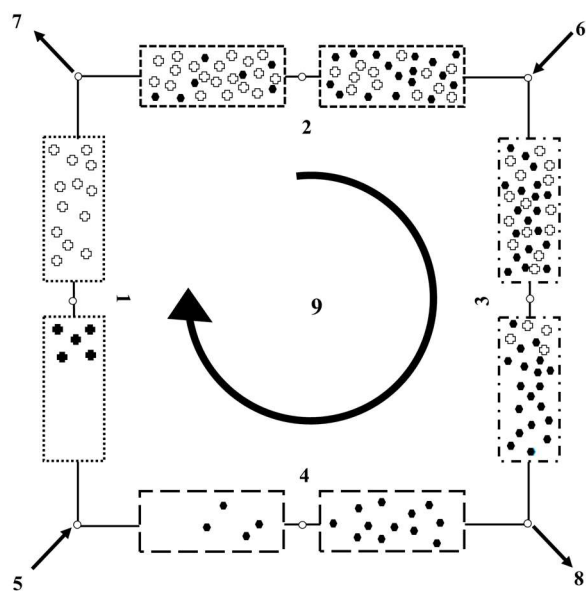
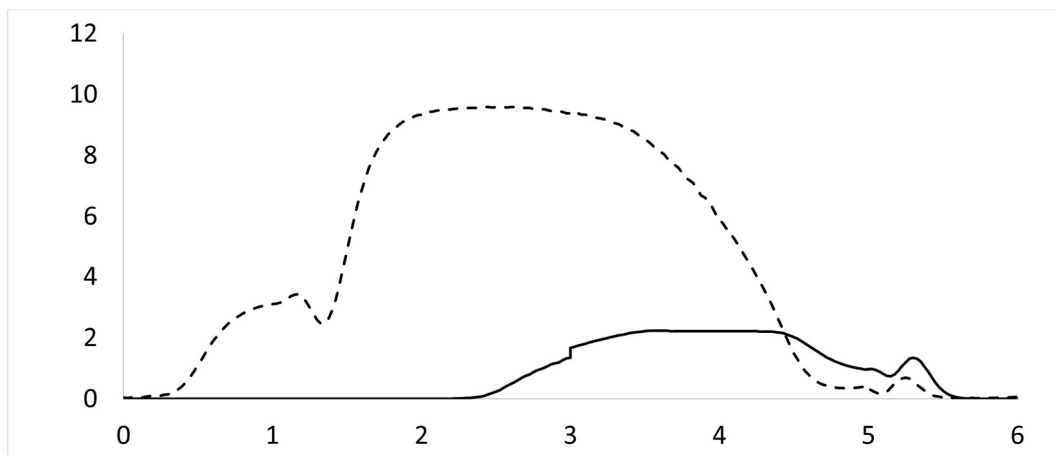
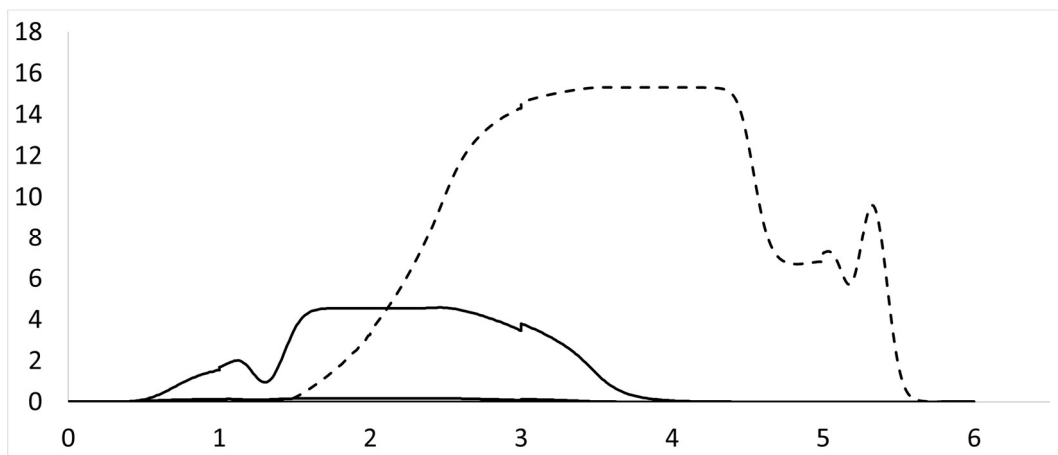
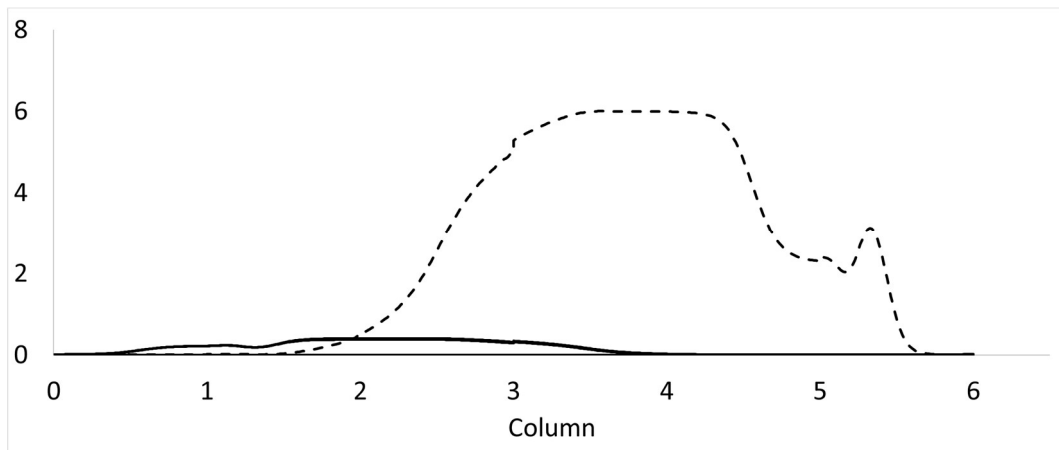


Figura 1

**Figura 2**

**Figura 3**

**Figura 4**

RESUMO**"PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DERIVADOS DO GLICEROL"**

O presente pedido de patente descreve um método novo e inovador para purificação de derivados do glicerol, por cromatografia de leito móvel simulado. O método do presente pedido de patente permite a separação de pelo menos um derivado do glicerol presente na solução de alimentação. Os derivados do glicerol purificados pelo método publicado incluem a dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido glicólico (GCO), ácido oxálico (OXA), ácido mesoxálico (MEO), ácido tartrônico (TTA), ácido glicérico (GCA), gliceraldeído (GLA), ácido glioxálico e o glicerol não-reagido. O método publicado presentemente pode ser aplicado por qualquer dispositivo de cromatografia por leito móvel simulado, incluindo mas não se limitando a sistemas de colunas estáticas com múltiplas válvulas e sistemas de colunas rotativas