

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

(11) (21) **PI 0403445-7 A**



(22) Data de Depósito: 23/07/2004
(43) Data de Publicação: **28/03/2006**
(RPI 1838)

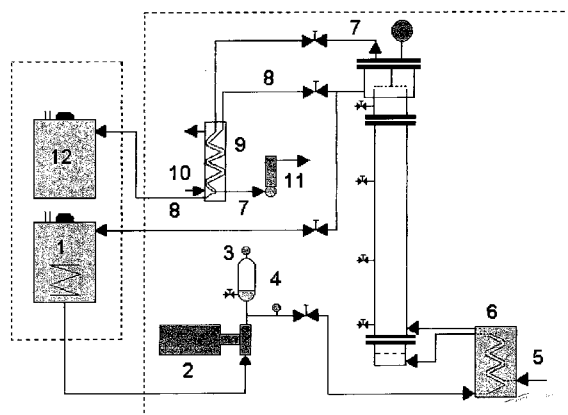
(51) Int. Cl.⁷.:
C07C 45/29

(54) Título: **PROCESSO CATALÍTICO HETEROGÊNEO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS OBTIDOS A PARTIR DO LICOR NEGRO LIGNÍNICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

(71) Depositante(s): Universidade Federal de Pernambuco
(BR/PE)

(72) Inventor(es): Cesar Augusto Moraes de Abreu, Fernando
Gazelli Sales

(57) Resumo: "PROCESSO CATALÍTICO HETEROGÊNEO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS OBTIDOS A PARTIR DO LICOR NEGRO LIGNÍNICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR". Refere-se a presente invenção a um processo contínuo para a produção de aldeídos aromáticos obtidos por reações catalíticas heterogêneas trifásicas de oxidação da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, solubilizada em meio aquoso alcalino de hidróxido de sódio. As transformações químicas ocorrem em presença de uma suspensão do catalisador de paládio (2,85% em peso do metal) suportado em gama-alumina, com ar atmosférico, a 120 °C e sob pressão de 4 kgf/cm². Os aldeídos aromáticos vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído são produzidos seletivamente na fase líquida aquosa em operação contínua, por recorrência ao uso do reator trifásico contínuo do tipo leito fluidizado. Operações com vazões da fase líquida de solução lignínica de 5 L/h e da fase gasosa ar atmosférico de 1000 L/h e carga catalítica de 4 % em peso conduzem a rendimentos de 12 % em aldeídos aromáticos.



RELATÓRIO DESCRITIVO

“PROCESSO CATALÍTICO HETEROGÊNEO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS OBTIDOS A PARTIR DO LICOR NEGRO LIGNÍNICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR”

A presente invenção trata do desenvolvimento do processo de produção de compostos químicos aldeídos aromáticos vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzalaldeído a partir de extratos lignínicos alcalinos do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando, em operação contínua, um reator catalítico de leito fluidizado trifásico. Recorre, para tal fim, à aplicação de um catalisador de paládio suportado em gama-alumina e ar como agente gasoso oxidante.

Processos de oxidação de licores de lignina têm sido utilizados com o objetivo de obtenção de variados tipos de produtos químicos, ou visando a redução da demanda biológica de oxigênio buscando a minimização do impacto ambiental quando da sua liberação na forma de efluentes industriais.

A oxidação úmida catalítica, utilizando catalisadores suportados, surgiu como um método atrativo para o tratamento de efluentes, objetivando a remoção total dos compostos orgânicos, nos quais a concentração de poluentes orgânicos é muito baixa para um processo de incineração e inadequado para tratamentos biológicos em função da sua toxidez. Este processo foi aplicado em condições de reação adequadas à obtenção de produtos de

oxidação intermediários aldeídicos aromáticos, nominalmente, a vanilina, o p-hidroxibenzaldeído e o siringaldeído.

Operações descontínuas do processo requerem temperaturas e pressões parciais de oxigênio moderadas e curtos tempos de reação, evitando-se a oxidação degradativa dos aldeídos produzidos, conduzindo a uma mistura de pequenos ácidos (fórmico, láctico, oxálico).

A vanilina, ou 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído é sólida à temperatura ambiente, apresentando-se na forma de agulhas de cor branca ou levemente amarelada. Possui cheiro e sabor aromático de baunilha. Até 1970, seu principal uso era como agente flavorizante na indústria alimentícia e na produção de perfumes, desodorizantes e fixadores de odor. Atualmente seu uso como intermediário químico para síntese na indústria farmacêutica tem superado as quantidades usadas como agente flavorizante. Outros usos diretos da vanilina são como agente antiespumante em óleos lubrificantes, abrillantador em banhos de zinco, como feromônio de atração para insetos, etc. A reatividade da vanilina (PM=152,15g/gmol, PF=355K, PE= 458K,) deve-se à presença dos grupos carbonila do aldeído, da hidroxila fenólica e do próprio anel aromático. O grupo aldeídico pode ser totalmente ou parcialmente oxidado ou reduzido. O grupamento hidroxílico pode reagir formando um éter ou éster, enquanto que o anel benzênico pode sofrer substituição, ocorrendo preferencialmente no carbono 5.

Dentre os monohidroxibenzaldeídos os dois mais importantes comercialmente são o isômero orto (salicilaldeído) e o isômero para

(p-hidroxibenzaldeído). O salicilaldeído é o único hidroxibenzaldeído líquido à temperatura ambiente possuindo um forte odor irritante, enquanto o p-hidroxibenzaldeído (PM=122,12g/gmol, PF=391K, sublima) tem um leve odor aromático. O p-hidroxibenzaldeído tem uso extensivo na síntese de produtos voltados para a agricultura. Sua reatividade, tal qual a vanilina, é decorrente da presença da carbonila (aldeído), da hidroxila fenólica e anel benzênico. A halogenação seguida da sua conversão em oxima e subsequente desidratação resulta em importantes herbicidas

A incorporação deste aldeído em fibras polivinílicas durante o seu processamento aumenta a sua capacidade de reter corantes. A reação com cianureto de sódio e cloreto de amônio produz a o-hidroxifenilglicina, intermediário chave na obtenção de penicilina semi-sintética.

O siringaldeído (PM=182,18g/gmol, PF=385K, PE=465K) ou aldeído siríngico é um produto da hidrólise do aldeído glicociríngico, sendo largamente distribuído no reino vegetal. Sua presença tem sido detectada (10mg/L) até mesmo em bebidas alcoólicas envelhecidas em barris de carvalho. Pode ser obtido a partir da madeira ou da lignina, ou ser sintetizado a partir do pirogalol-1,3-dimetil éter. O siringaldeído é um importante intermediário nas indústrias farmacéutica e de defensivos agrícolas, principalmente através da sua metilação com o sulfato de dimetila resultando no 3,4,5-trimetoxibenzaldeído.

Os vários processos químicos tais como hidrólise, pirólise e oxidação, visando a valorização de materiais lignocelulósicos,

conduzem a compostos fenólicos de baixos pesos moleculares, de grande interesse comercial, mas cujas produções ocorrem com baixos rendimentos. As reações destes processos apresentam limitações em rendimento dependendo do conteúdo lignínico do vegetal de partida. Madeiras macias (gimnospermas), madeiras duras (angiospermas) ou gramíneas diferem com respeito à proporção das unidades constituintes da macromolécula de lignina, isto é, guaiacilpropano, siringilpropano ou p-hidróxifenilpropano. No caso das gimnospermas, essencialmente formadas por unidades guaiacila (aproximadamente 90% das unidades presentes), o principal aldeído formado é a vanilina. Para as angiospermas, cujo teor de unidades siringílicas varia entre 20% e 60%, a formação de siringaldeído é significativa., enquanto que no bagaço de cana, uma gramínea, cujo teor de lignina é de aproximadamente 15%, ou 22% de lignina Klason, os rendimentos em vanilina, p-hidroxibenzaldeído e siringaldeído são equivalentes.

A lignina é utilizada como matéria prima para a produção de aldeídos aromáticos, originando-se principalmente dos subprodutos da indústria de papel e celulose. Esta qualifica-se como a fonte mais importante de lignina técnica, em termos mundiais. Sua produção é de cerca de 30 milhões de toneladas anualmente, tendo-se cerca de dois terços desta lignina oriunda do processo Kraft (processo sulfato) e o restante, na forma de lignosulfonatos, do processo sulfito.

No Brasil, uma fonte alternativa de disponibilidade desta matéria prima é a indústria do açúcar e do álcool, da qual são

produzidas aproximadamente 50 milhões ton/ano de bagaço de cana. Cerca da metade deste subproduto é suficiente para suprir a demanda energética das usinas onde é produzido, sobrando portanto uma quantidade razoável para outros fins. A estocagem deste material fibroso de baixo valor comercial constitui um problema ambiental, principalmente por longos períodos, devido ao risco de combustão espontânea.

Nos últimos anos, muitos processos de oxidação visando obter o máximo rendimento no aldeído aromático vanilina foram desenvolvidos e patenteados. A oxidação pelo ar, associada ao uso de catalisadores tais como o Ca_2SO_4 , foi também estudada, mas o rendimento em vanilina não foi melhorado significativamente. Melhores rendimentos em produtos fenólicos foram obtidos quando nitrobenzeno foi utilizado como oxidante, mas os produtos nitrosos da reação tinham que ser separados, inviabilizando sua aplicação industrial.

Os processos de oxidação, tendo em vista a produção de especialidades químicas, tais como aldeídos, são tradicionalmente operados de modo descontínuo, em bateladas, proporcionando relativamente pequenas produções com custos elevados de carga e descarga, partidas e paradas. Processos homogêneos ou heterogêneos gás-líquido, em bateladas, são utilizados com inconvenientes de baixos rendimentos e seletividades, gerando uma maior gama de aldeídos e ácidos em baixos teores no meio, dificultando purificações posteriores.

Utiliza-se como matéria prima a lignina obtida do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organosolv ácido. Esta é solubilizada em meio alcalino de hidróxido de sódio 2N, a uma concentração de 30g/L. Esta concentração é selecionada em função das melhores características físico-químicas do meio reacional resultante, ressaltando-se a formação de espuma controlável, fator importante na operação em regime contínuo, melhores rendimentos em aldeídos, e baixos níveis de desativação do catalisador, fenômeno observado em outros sistemas catalíticos na oxidação de fenóis.

Via processos heterogêneos trifásicos, segundo a metodologia catalítica com catalisador de paládio ou de platina suportado em gama-alumina, sílica ou argilas e em presença do ar atmosférico. Aplicam-se pressões totais variando de 15bar a 25bar com pressões parciais de oxigênio variando entre 2bar e 10bar, provendo-se condições de reação nos níveis da composição do ar atmosférico. Selecionam-se como produtos aldeídos aromáticos, cujo rendimento global é variável de acordo com a massa e o tipo da lignina alimentada.

As seletividades em aldeídos aromáticos são aumentadas com redução das reações paralelas de formação de dióxido de carbono e das reações consecutivas de produção de ácidos derivados dos aldeídos.

O processo heterogêneo contínuo, com tempo de residência da fase líquida controlado, segundo uma vazão da fase líquida adequada às dimensões da unidade de reação, constitui operação

que reduz a conversão da lignina através de reações laterais e diminui as degradações oxidativas dos aldeídos, elevando suas seletividades, produzindo-os em maiores quantidades em escala contínua. Os rendimentos globais em aldeídos, distribuídos entre a vanilina, o siringaldeído e o p-hidroxibenzaldeído.

O reator de leito fluidizado trifásico está projetado para operar com as fases fluidas em modo concorrente, alimentado pela base do mesmo, com a fase sólida em batelada. O equipamento construído em aço inoxidável ou outro material que suporte pressão e temperatura de processo, com diâmetro interno de 0,13m, podendo variar de acordo com as necessidades de produção, bem como a parede do tubo de 0,008m, a altura total de 1,40m e o volume útil de 15L. A placa distribuidora de gás possui orifícios dispostos em passo triangular, correspondendo a uma área livre de 0,85%. Abaixo da placa existe uma câmara para estabilização da pressão e homogeneização do gás. O reator possui um espaço livre acima do vertedor, ou calha de transbordamento, necessário à separação das fases, denominado de céu gasoso. Próximo ao vertedor foi instalado um quebra-espuma para evitar arraste de material para fora do reator. Isto foi necessário devido ao baixo valor da tensão superficial do meio reacional. Ao longo do reator existem ainda quatro pontos de tomadas de amostras, necessárias não só para a verificação da distribuição do catalisador como também para análise dos perfis de concentração dos produtos da reação.

A alimentação da fase gasosa é feita por um compressor de dois estágios e a fase líquida por uma bomba de deslocamento positivo

provida de um amortecedor para evitar pulsação na linha, ambas passando por um pré-aquecedor antes de entrar no reator.

O gerenciamento e controle de temperatura do reator é feito através de controladores do tipo proporcional/integral/derivativo e indicadores de temperatura utilizando para tanto termopares situados ao longo do reator (em simetria com as válvulas de amostragem) e outros pontos estratégicos.

Os dados técnicos dos equipamentos da Unidade de Oxidação Trifásica Contínua de Licores Negros de Lignina do Bagaço de Cana-de-Açúcar estão listados na Tabela-1:

Equipamentos	Faixas de operação
Compressor	até 2m ³ /h (no reator)
Bomba dosadora	até 35kg/cm ²
Rotâmetro	0,2-4,0 m ³ /h
Controlador	PID
Indicador temperatura.	1000K
Termopar	800K
Reator Catalítico	Leito Fluidizado 120° C, 20 atm

Tabela-1

Os valores expressos na tabela se referem a um tipo de dimensionamento da unidade de oxidação, podendo variar de acordo com a produção desejada.

Na unidade operacional mostrada esquematicamente na Figura-1 estão detalhados em fluxograma o reator catalítico de leito fluidizado trifásico e os acessórios que compõem a unidade de oxidação de licores de lignina do bagaço de cana-de-açúcar, sendo explicada na tabela-2:

1	Tanque de reagentes
2	Bomba
3	Manômetro
4	Amortecedor
5	Compressor
6	Aquecedor
7	Gás
8	Produto
9	Condensador
10	Água
11	Rotâm.
12	Tanque de produtos

Tabela-2

A transposição da operação descontínua do processo de oxidação úmida catalítica para uma operação contínua, tendo em vista a perspectiva de produção industrial de aldeídos aromáticos, foi possível através da utilização do reator de leito fluidizado trifásico.

O processo contínuo de oxidação úmida catalítica aplicado à lignina mostrou-se atrativo no que se refere às suas produtividade e seletividade em aldeídos. Considerando a viabilidade do processo estudado, pode-se orientar a produção de intermediários segundo o tipo de matéria prima lignina a ser usada. Tratando-se a lignina de um polímero amorfo, cuja estrutura varia não só em função do vegetal que a origina, mas também do seu processo de isolamento, outras fontes podem ser pesquisadas, principalmente se a vanilina for o produto de maior interesse. Neste aspecto, ligninas oriundas de madeiras macias são mais indicadas. Licores negros oriundos da indústria do papel e celulose são também alternativas atrativas, principalmente em função do volume produzido.

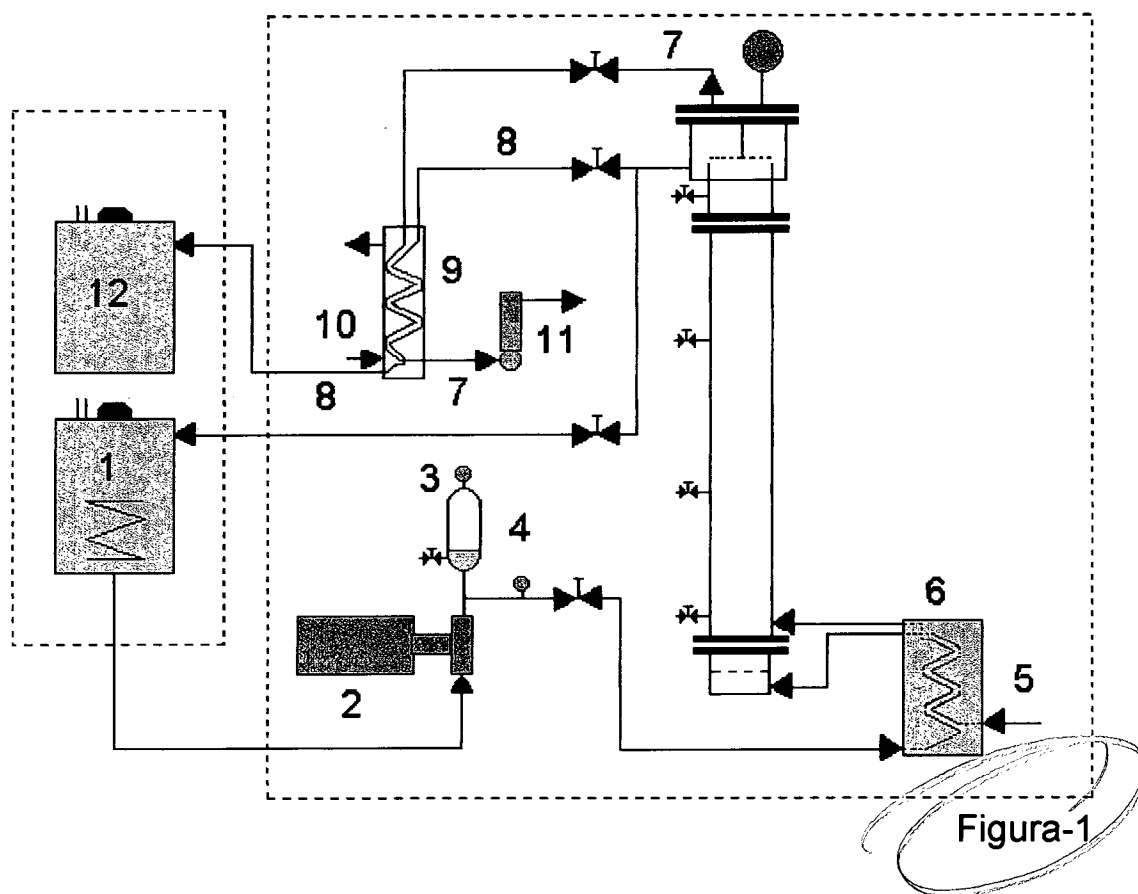
REINVIDICAÇÕES

“PROCESSO CATALÍTICO HETEROGÊNEO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS OBTIDOS A PARTIR DO LICOR NEGRO LIGNÍNICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR”

1- Caracterizado pela condução de reações de oxidação de unidades químicas básicas da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar formadas pelos precursores álcool ciferílico, álcool sinapílico e álcool p-hidroxifenílico, em presença de um catalisador suportado, em meio alcalino, sob o efeito oxidante do ar atmosférico, e através de operação contínua em reator de leito fluidizado trifásico.

2- Fornecendo os aldeídos aromáticos solúveis seguintes em meio aquoso alcalino: vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído, identificados como resultantes das reações de oxidação das unidades químicas precursoras álcoois que compõem a lignina do bagaço de cana-de-açúcar identificados na reivindicação anterior(1), produzidos em operação contínua.

DESENHOS



RESUMO

“PROCESSO CATALÍTICO HETEROGÊNEO CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS OBTIDOS A PARTIR DO LICOR NEGRO LIGNÍNICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR”

Refere-se a presente invenção a um processo contínuo para a produção de aldeídos aromáticos obtidos por reações catalíticas heterogêneas trifásicas de oxidação da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, solubilizada em meio aquoso alcalino de hidróxido de sódio. As transformações químicas ocorrem em presença de uma suspensão do catalisador de paládio (2,85% em peso do metal) suportado em gama-alumina, com ar atmosférico, a 120 °C e sob pressão de 4 kgf/cm². Os aldeídos aromáticos vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído são produzidos seletivamente na fase líquida aquosa em operação contínua, por recorrência ao uso do reator trifásico contínuo do tipo leito fluidizado. Operações com vazões da fase líquida de solução lignínica de 5 L/h e da fase gasosa ar atmosférico de 1000 L/h e carga catalítica de 4 % em peso conduzem a rendimentos de 12 % em aldeídos aromáticos.