



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1004435-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1004435-3

(22) Data do Depósito: 18/05/2010

(43) Data da Publicação do Pedido: 24/01/2012

(51) Classificação Internacional: B01J 31/04; B01J 23/02; C07C 67/08; C07C 69/78

(52) Classificação CPC: B01J 31/04, B01J 23/02, C07C 67/08, C07C 69/78

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua XV de Novembro, 695, Centro, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80020-310

(72) Inventor: FERNANDO WYPYCH; SWAMI ARÊA MARUYAMA

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 18/05/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 14/02/2018

Assinado digitalmente por:
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patente

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO
BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS
LAMELARES.**

A presente invenção refere-se ao processo de obtenção de ésteres derivados
5 do ácido benzóico por catálise heterogênea empregando benzoatos lamelares
de metais cuja fórmula genérica seja $M^{x+}(C_6H_5COO)_x.nH_2O$ (x^+ = de 1 à 4 e n
entre 0 e 3 e M^{x+} = Mg, Ca, Ba, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Sn, La). Os
catalisadores são de origem sintética, anidros ou hidratados e serão utilizados
após secagem ao ar ou tratamento térmico de desidratações em estufa, em
10 temperatura entre 50 e 250°C. Em seguidas, os materiais serão adicionados ao
meio reacional contendo o ácido benzóico e álcoois anidros ou hidratados (que
poderá ser um mono-álcool ou poli-álcool), em proporções variáveis em massa.
As reações serão processadas em reatores agitados pressurizados ou não, sob
condições que deverão ser otimizadas de acordo com o tipo de álcool utilizado.

15 Os catalisadores poderão ser reutilizados de modo quantitativo, após lavagem
com solventes orgânicos e secagem e/ou ativação em estufa. O processo
consiste na esterificação de ácido benzóico com mono-álcoois e/ou poli-álcoois
visando à obtenção de ésteres de ácido benzóico. O catalisador poderá ser
utilizado para a substituição de catalisadores homogêneos, amplamente
20 utilizados em rotas tecnológicas, como é o caso da esterificação de Fischer.
Estes processos, além de dificultarem a separação dos produtos de reação do
catalisador, as reações são processadas em condições ácidas, necessitam de
várias operações unitárias, especialmente as etapas de lavagem que visam à
remoção de impurezas incluindo o próprio catalisador, o qual não é passível de
25 reutilização. Com a utilização dos catalisadores acima propostos, o processo de
separação poderá ocorrer por uma simples filtração e/ou centrifugação,
permitindo assim a sua reutilização e/ou reciclagem. Outra vantagem é a
possibilidade de fluidizar o catalisador para permitir uma maior efetividade na
reação, como também permitir a utilização de reatores de fluxo contínuo e leito
30 fixo. Adicionalmente, os catalisadores possuem uma alta estabilidade térmica. A
utilização de reatores de fluxo contínuo é de mais difícil execução, quando da

utilização de catalisadores homogêneos tradicionais. O exemplo abaixo mostra a síntese do benzoato de bário e os resultados da esterificação metílica de ácido benzóico para a produção de benzoato de metila, incluindo estudos de reuso.

5 **Exemplo: Síntese, caracterização e atividade do benzoato de bário como catalisador de esterificação metílica do ácido benzóico.**

Síntese do benzoato de bário

Na síntese do benzoato de bário, pesou-se 10g (0,06939 mol) de benzoato de sódio, os quais foram dissolvidos em 40 mL de água destilada, em seguida
10 foram adicionados 8,47g (0,03469 mol) de cloreto de bário dihidratado também dissolvido em 30 mL de água destilada, numa proporção bário:benzoato de 1:2. O precipitado obtido foi lavado primeiramente com metanol e depois com água destilada até pH 7, e seco até massa constante em estufa à vácuo em temperatura de 60°C.

15 **Caracterização do benzoato de bário**

A partir do difratograma de raios X (**desenho 1**), é possível observar que o composto apresenta estrutura lamelar devido à presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ($h00$), tomando-se como referência o alinhamento planar do benzoato de cálcio trihidratado, reportado na literatura (**desenho 2**) e admitindo que o benzoato de bário possua estrutura semelhante. Os picos basais apresentam uma
20 distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 18° (em 2θ). O espaçamento basal calculado a partir da lei de Bragg foi de 15,11 Å, o que está coerente com a presença de uma camada
25 orgânica dupla de grupos benzoato ligados aos metais, alocados no centro da lamela, como pode ser visto no **desenho 2**. A estruturação da lamela ocorre com a coordenação em ponte dos grupamentos benzoatos aos metais e pode ser verificada pela análise do espectro de infravermelho do composto, onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte
30 orgânica da estrutura para os sais de ácido benzóico (**desenho 3**). A vibração

correspondente ao estiramento da ligação metal oxigênio, com a qual é possível confirmar a coordenação do carboxilato ao metal, pode ser verificada em 419 cm^{-1} . Modos vibracionais de estiramento em 3059 cm^{-1} são verificados para a ligação C-H e uma banda bem aguda em 717 cm^{-1} característica de vibração C-C. As vibrações da ligação carbono oxigênio do grupamento carboxilato são as que mais contribuem para o entendimento da formação estrutural na forma lamelar do benzoato de bário. Os valores de estiramento assimétrico e simétrico do grupo COO^- de 1517 e 1420 cm^{-1} fornecem a informação do modo de coordenação do carboxilato ao centro metálico. A diferença em número de onda entre o estiramento assimétrico e o simétrico ($\Delta\nu$) com o valor de 97 cm^{-1} , indica que o grupo COO^- está coordenado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos. Portanto a formação da lamela ocorre pela interação de cada oxigênio presente na extremidade do carboxilato com um centro metálico distinto de bário, em concordância com a estrutura do benzoato de cálcio (**desenho 2**). As análises, termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) são observadas no **desenho 4**. Nas curvas de DTA observa-se um pico endotérmico em $385\text{ }^\circ\text{C}$, decorrente da fusão do material. Verifica-se ainda na curva de TGA uma perda de massa bem acentuada entre 400 e $550\text{ }^\circ\text{C}$, a qual é acompanhada de um pico exotérmico em $540\text{ }^\circ\text{C}$ na curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação de grande parte do material orgânico constituinte da estrutura do benzoato. A partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se a formação de carbonato de bário, com perda de massa de 52% , condizente com o valor esperado. A partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre o início da decomposição do BaCO_3 . Com os resultados da análise térmica foi possível confirmar a composição do benzoato de bário como sendo $\text{Ba}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_2$, o que corresponde a estequiometria prevista pela síntese.

Esterificação metálica do ácido benzóico utilizando-se benzoato de bário

A atividade catalítica do benzoato de bário foi investigada frente à esterificação do ácido Benzóico P.A (98%), com metanol P.A. ($99,8\%$). Os testes foram realizados em um reator modelo miniclave drive da Büchiglassuster com vaso de aço para reações de capacidade para 100 mL e agitação magnética interna

tipo ciclone com controle externo de rotação a 500 rpm. O controle da temperatura foi feito com um sistema de aquecimento circulatório acoplado ao reator através de um banho de óleo mineral termostático modelo Julab HE-4. Para os testes em reator, as condições de reação foram estabelecidas a partir de um planejamento fatorial (2^3) com dois níveis e três variáveis, em que a influência das variáveis temperatura, razão molar (metanol/ácido benzóico) e porcentagem de catalisador foram avaliadas. Para verificar a reprodutibilidade do método, o ponto central foi avaliado em triplicata. Os níveis dos limites superiores e inferiores para cada variável foram: temperatura de 160 °C e 120 °C (ponto central em 140 °C), razão molar (metanol/ácido benzóico) 14:1 e 6:1 (ponto central com razão molar de 10:1) e a porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido benzóico adicionado ao meio foi 10 % e 2 % (ponto central em 6 %). No total, para o benzoato de bário foram realizados onze experimentos, sendo três deles relativos ao ponto central. As reações foram conduzidas, nas quais o ácido benzóico, o metanol e o benzoato de bário foram introduzidos no reator, o qual foi hermeticamente fechado e aquecido, atingindo a temperatura de reação em tempos de 20, 45 e 60 minutos aproximadamente, para as temperaturas de 120, 140 e 160 °C respectivamente. Ao final do período programado para a reação de duas horas, a temperatura do reator foi diminuída com o auxílio de um ventilador por cerca de 20 minutos até atingir uma condição amena e após esse procedimento a mistura reacional foi transferida para um balão de 100 mL, onde o excesso de metanol foi retirado por rota-evaporação a pressão reduzida à 65 °C. O benzoato de metila é retido no balão já que o seu ponto de ebulição é próximo de 200°C. A pressão do sistema foi governada pela pressão de vapor do metanol, o componente mais volátil no meio reacional. Para as temperaturas de reação de 120, 140 e 160 °C, a pressão foi respectivamente de 2, 4 e 6 bar. A conversão do ácido benzóico em benzoato de metila foi medida pela metodologia de quantificação do ácido remanescente, método Ca-5a-40 da American Oil Chemist's Society (AOCS). Onde o procedimento foi uma titulação ácido-base simples, utilizando-se uma solução de NaOH 0,1 mol/L,

padronizada com biftalato de potássio. Os resultados foram expressos tanto como % de acidez remanescente quanto em % de conversão em éster, devido à utilização de uma matriz comercial de boa pureza, como é o caso do ácido benzóico PA. Como essas reações também podem ocorrer devido à influência da temperatura, testes de conversão térmica foram realizados seguindo um planejamento fatorial com dois níveis e duas variáveis estudadas, temperatura e razão molar, descartando a variável porcentagem de catalisador adicionado. Esse estudo resultou em um total de sete experimentos, sendo três deles referentes à triplicata no ponto central. As tabelas 1 e 2 mostram os valores em percentagem de conversão do ácido ao éster respectivo obtidos termicamente e empregando o benzoato de bário como catalisador. O maior valor de conversão em éster foi de 46,70 % à 160 °C e com razão molar 14:1 e o menor valor foi de 16,09 % à 120 °C e razão molar de 6:1. Os resultados do ponto central foram muito semelhantes entre si, sendo próximos de 27 %. Os resultados em todas as condições serviram como base comparativa para as mesmas condições com adição do catalisador ao meio reacional.

Tabela 1 – Esterificação metílica referente à conversão térmica

| Variáveis | | | Condição de reação | | Resultados | |
|-----------|----|----|--------------------|------------------|------------|-----------|
| Exp. | RM | T | RM (álcool: ácido) | Temperatura (°C) | Acidez (%) | Éster (%) |
| 1 | -1 | -1 | 6:1 | 120 | 83,91 | 16,09 |
| 2 | -1 | +1 | 6:1 | 160 | 64,99 | 39,01 |
| 3 | +1 | -1 | 14:1 | 120 | 74,37 | 23,62 |
| 4 | +1 | +1 | 14:1 | 160 | 52,23 | 46,70 |
| 5 | 0 | 0 | 10:1 | 140 | 76,23 | 27,77 |
| 6 | 0 | 0 | 10:1 | 140 | 76,44 | 27,56 |
| 7 | 0 | 0 | 10:1 | 140 | 76,60 | 27,40 |

Exp = experimento; RM = razão molar; T = Temperatura; desvio padrão de $\pm 0,185$

Uso do benzoato de bário como catalisador

Os resultados referentes às reações em que o catalisador utilizado foi o benzoato de bário (tabela 2), na coluna C - T (% éster), com a exceção dos

experimento 8 e 11, foram todos positivos o que indica uma contribuição para aumentar a conversão do ácido benzóico em benzoato de metila, observando assim um comportamento catalítico por parte do composto.

Tabela 2 – Esterificação metílica referente à catálise com o benzoato de bário

| Variáveis | | | | Condição de reação | | | Resultados | |
|-----------|----|-----|----|--------------------|-----------------|------------------|------------|-----------------|
| Exp | RM | CAT | T | RM (álcool: ácido) | Catalisador (%) | Temperatura (°C) | Éster (%) | C - T (% Éster) |
| 8 | -1 | -1 | -1 | 6:1 | 2 | 120 | 13,59 | -2,50 |
| 9 | -1 | -1 | +1 | 6:1 | 2 | 160 | 50,13 | 11,12 |
| 10 | -1 | +1 | -1 | 6:1 | 10 | 120 | 29,56 | 13,47 |
| 11 | +1 | -1 | -1 | 14:1 | 2 | 120 | 23,39 | -2,23 |
| 12 | +1 | -1 | +1 | 14:1 | 2 | 160 | 56,73 | 10,03 |
| 13 | +1 | +1 | -1 | 14:1 | 10 | 120 | 31,67 | 8,05 |
| 14 | -1 | +1 | +1 | 6:1 | 10 | 160 | 65,49 | 26,48 |
| 15 | +1 | +1 | +1 | 14:1 | 10 | 160 | 68,52 | 21,82 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 10:1 | 6 | 140 | 37,23 | 9,46 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 10:1 | 6 | 140 | 37,44 | 9,88 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 10:1 | 6 | 140 | 37,51 | 10,11 |

Exp = experimento; RM = razão molar; T = temperatura; C - T = Conversão catalisada - térmica.
Tempo: 2 horas de reação, desvio padrão de $\pm 0,145$

As melhores conversões em éster foram de 68,52 % e 65,49 %, ambas a temperatura de 160 °C e 10% de catalisador, em relação a massa de ácido benzóico, o que diferenciou foi a razão molar metanol: ácido utilizada, 14:1 e 6:1 respectivamente. Esses experimentos ainda representam em termos de ganho para a reação em relação à conversão térmica acréscimos de 21,82 % e 26,48 % e nesse contexto ainda podemos destacar o experimento 10 onde foi obtida uma conversão de 29,56 %, que representou um ganho de 13,47 %. Esse valor apesar de ser apenas a sétima melhor conversão, representou o terceiro maior ganho, utilizando-se de parâmetros reacionais (temperatura e razão molar) relativamente brandos em comparação aos experimentos 9, 12 e 14 a 18. Resultados semelhantes foram obtidos para outros benzoatos metálicos e outros álcoois, o que atesta a possibilidade de uso de outros

benzoatos com estruturas lamelares semelhantes e/ou idênticas, na esterificação de ácido benzóico com diferentes alcoóis.

Testes de reuso dos catalisadores nas reações de esterificação metílica do ácido benzóico.

5 A partir dos resultados de catálise para a esterificação do ácido benzóico com metanol à benzoato de metila, utilizando-se o benzoato de bário como catalisador, testes da reutilização foram realizados com o intuito de verificar se após a primeira reação os compostos continuavam a atuar cataliticamente e se poderiam ser reutilizados quantitativamente. As condições nas quais foram

10 realizados os testes de reuso para o benzoato de bário foram aquelas em que se obtiveram os maiores percentuais de conversão em éster para o planejamento fatorial estabelecido. Portanto, repetiu-se a condição do experimento 15 (temperatura de 160° C, razão molar metanol: ácido benzóico de 14:1 e porcentagem de catalisador de 10% em relação à massa de ácido

15 benzóico). Os valores obtidos para o primeiro, segundo e terceiro uso da condição referente ao experimento 15 foram, respectivamente de 68,52%, 66,78 e 63,75%, o que atesta a boa manutenção da atividade com subseqüentes usos, com pequenas perdas de atividade (**desenho 5**). Experimentos demonstraram também que existem pequenas perdas de

20 material durante as reações, as quais podem ser atribuídas à perdas físicas e não relativas à lixiviação do catalisador ao meio reacional. A linha horizontal que corta o **desenho 5** representa a conversão térmica para a mesma condição de reação, o que atesta mais uma vez a efetividade do catalisador. O **desenho 6** apresenta os difratogramas de raios X do benzoato de bário antes e

25 após o uso nas reações de esterificação metílica do ácido benzóico. Como os difratogramas são muito semelhantes (picos basais numerados de 1 à 3 e 5) e mantém a mesma distância basal de 15,11Å, reforça o fato de que a estrutura do catalisador foi preservada após três usos consecutivos, o que possibilita a recuperação quantitativa e conseqüentemente o reuso do catalisador após

30 cada reação.

REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, caracterizado pelo uso de benzoatos lamelares de metais cuja fórmula genérica seja $M^{x+}(C_6H_5COO)_x.nH_2O$ (x^+ = de 1 à 4 e n entre 0 e 3 e M^{x+} = Mg, Ca, Ba, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Sn, La).

2- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1, caracterizado pelo uso de catalisadores de origem sintética, anidros ou hidratados e/ou após processo de desidratação em estufa, em temperatura entre 50 e 250°C.

3- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2, caracterizado pelo uso dos catalisadores na produção de ésteres derivados do ácido benzóico.

4- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2 E 3, caracterizado pela utilização de agentes acilantes anidros ou hidratados como os mono-álcoois e/ou poli-álcoois, visando à obtenção de ésteres de ácido benzóico.

5- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 3 E 4, caracterizado pelo fato do catalisador poder ser reutilizado de modo quantitativo e eficiente após processo de lavagem com solventes orgânicos (para eliminação de materiais adsorvidos na superfície do catalisador) e ativação por aquecimento ao ar entre 50 e 250°C, dependendo do catalisador.

6- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 3 E 4, caracterizado pela variação da temperatura de reação na faixa de 45 a 250° C.

7- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2, caracterizado pela utilização de uma proporção de catalisador entre 1 e 30 % (m/m) em base seca, em relação à massa de ácido benzóico empregada na reação.

8- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 3 E 4,

caracterizado por tempos de reação de 1 minuto à 12 h em reatores de batelada agitada, pressurizados ou não pressurizados.

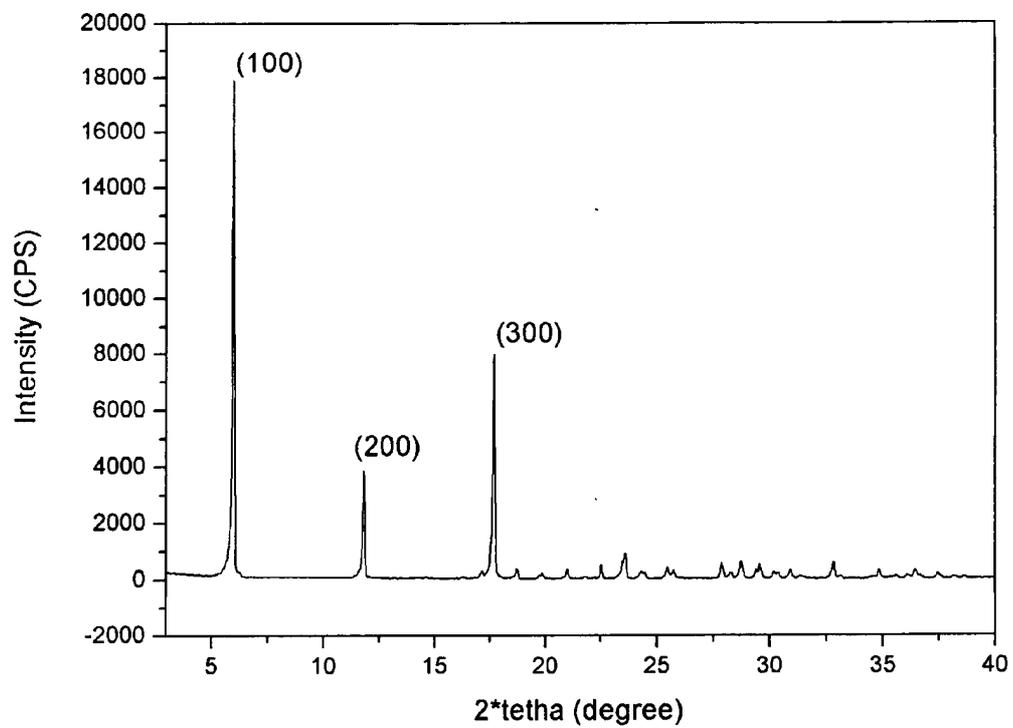
9- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 3 E 4, caracterizado pela utilização da razão molar ácido benzóico:álcool na faixa de 1:1 à 1:60.

10- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 E 9, caracterizado pela possibilidade de utilização do catalisador em reatores de leito fixo e fluidizado, em batelada ou em fluxo contínuo.

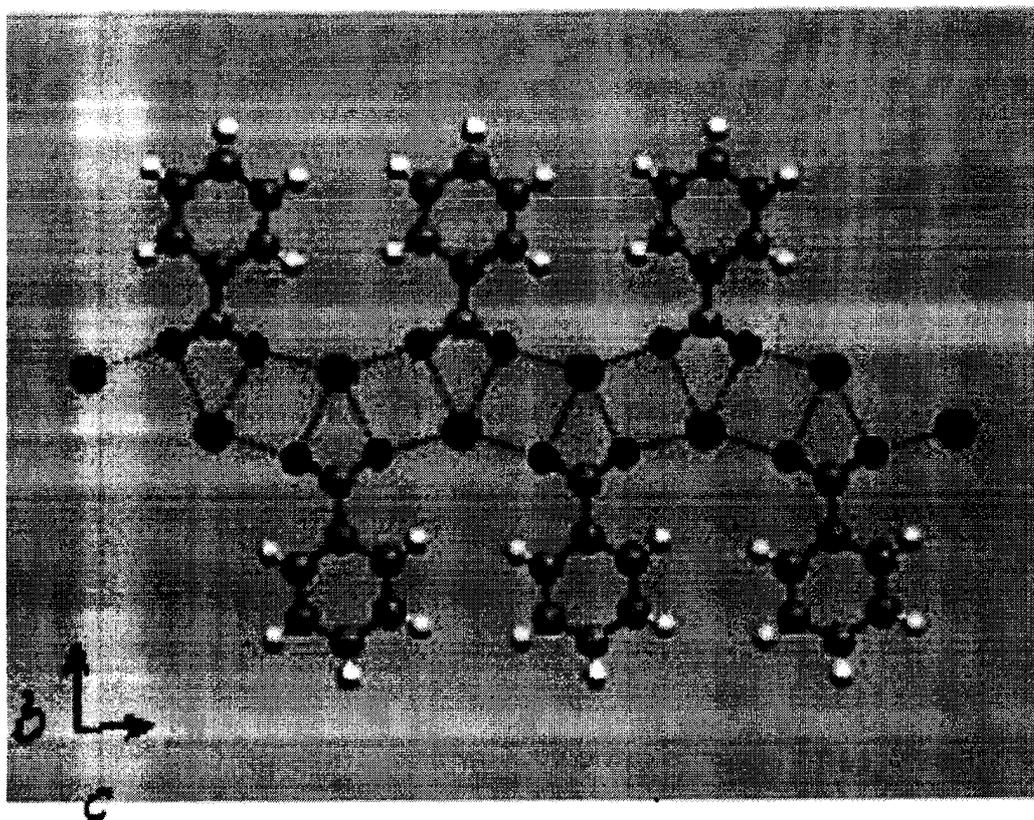
11- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO BENZÓICO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO BENZOATOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 E 9, caracterizado pelo processo de separação do catalisador do meio reacional por uma simples filtração e/ou centrifugação, permitindo assim a sua reutilização.

FIGURA

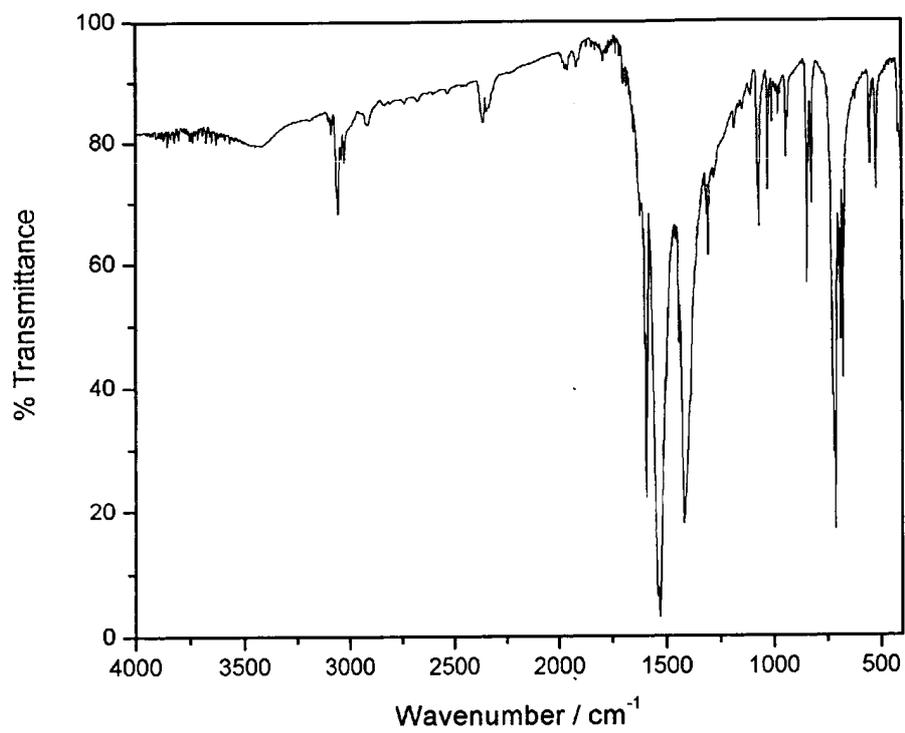
Desenho 1



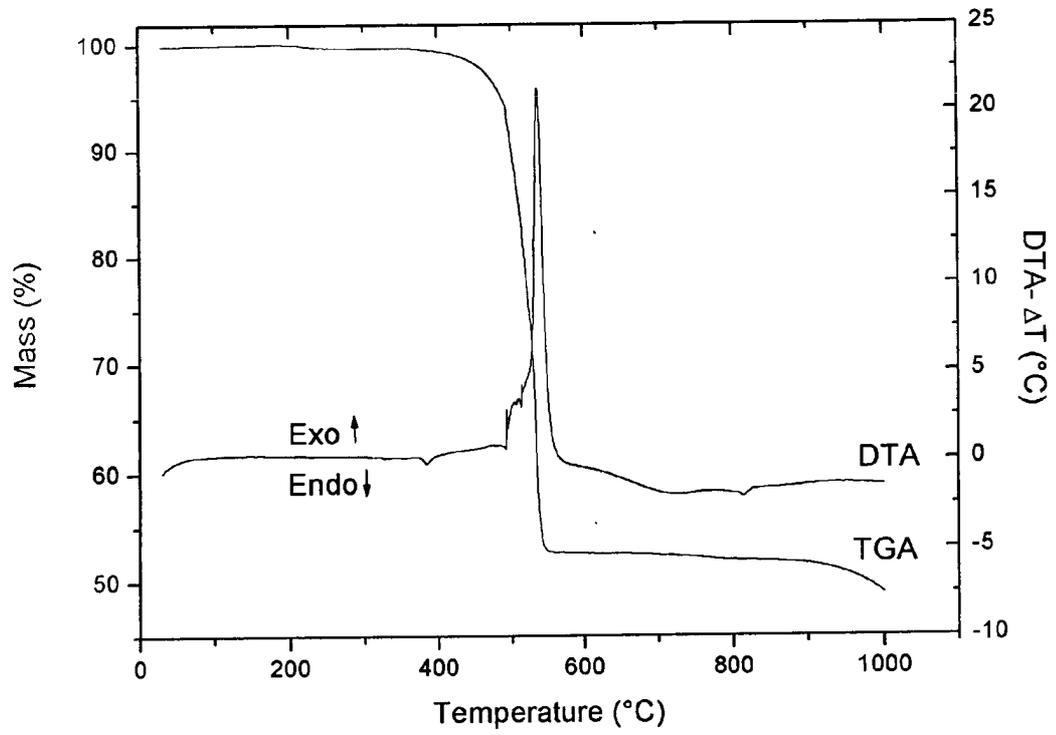
Desenho 2



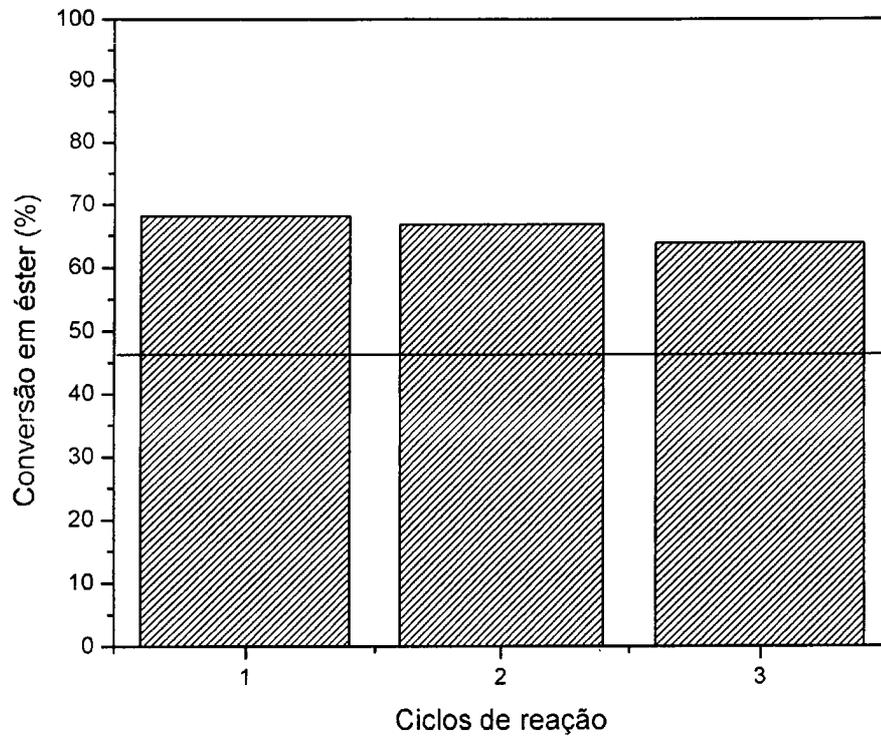
Desenho 3



Desenho 4



Desenho 5



Desenho 6

