

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

(21) **PI0803767-1 A2**



* B R P I O 8 0 3 7 6 7 A 2 *

(22) Data de Depósito: 30/06/2008
(43) Data da Publicação: 09/03/2010
(RPI 2044)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 41/09 (2010.01)
C10L 1/185 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA E SUA APLICAÇÃO COMO ADITIVO PARA BIODIESEL**

(73) Titular(es): Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS

(72) Inventor(es): Donato Alexandre Gomes Aranda, Heiddy Márquez Alvarez, Octávio Augusto Ceva Antunes

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA E SUA APLICAÇÃO COMO ADITIVO PARA BIODIESEL. A presente invenção está relacionada à preparação de éteres de glicerina a partir da reação de condensação da glicerina, sob condições de catálise heterogênea, visando à obtenção, com alta seletividade, de mono-éter do glicerol. Em um segundo aspecto a invenção se refere à aplicação do mono-éter de glicerol resultante da reação de condensação da glicerina como aditivo ao biodiesel, agregando-lhe valor e melhorando sua qualidade como combustível. O glicerol empregado no processo da invenção é um subproduto do processo de obtenção de biodiesel.



PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA E SUA APLICAÇÃO COMO ADITIVO PARA BIODIESEL

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada a um processo para obtenção
5 de éteres de glicerina, mais especificamente a obtenção preferencial de
mono-éter de glicerina, para ser utilizado como aditivo de biodiesel visando
melhorar sua qualidade como combustível, tornando-o um produto com
maior valor agregado. O processo se baseia na reação de condensação
do glicerol, sob condição de catálise heterogênea, utilizando uma
10 composição catalisadora capaz de possibilitar a formação preferencial do
mono-éter de glicerol.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As reservas mundiais de petróleo são limitadas. Por isso
pesquisadores ligados a esta atividade têm procurado diferentes
15 alternativas visando conseguir novas fontes de energia, especialmente,
fontes renováveis. Por outro lado, a necessidade de reduzir os efeitos
nocivos de poluição ambiental causados pela queima dos combustíveis
tradicionais sinaliza a urgência de sua substituição por produtos menos
poluidores.

20 No Brasil, sobretudo, o álcool representou nos anos 80 uma
experiência muito bem sucedida. No início deste século surgiu o biodiesel
como alternativa energética, seja puro em substituição ao diesel, seja
como aditivo ao diesel em misturas em diversas proporções, como, por
exemplo, B5 (adição de 5%), B10 (adição de 10%), entre outras.

25 O biodiesel é basicamente uma mistura de ésteres de ácidos graxos
obtidos a partir da transesterificação de triglicerídeos encontrados nos
óleos vegetais. Diferentes óleos vegetais têm sido empregados como
matéria prima para obtenção de biodiesel, como por exemplo, óleo de
mamona, óleo de soja, de girassol, de colza, entre outros. Cada um deles,
30 devido a sua composição de ácidos graxos, confere características

específicas ao biodiesel, como viscosidade e índice de iodo, as quais precisam atender às especificações do produto final.

Na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel, todavia, existe um problema que precisa ser considerado. O triglicerídeo ao reagir com um álcool (metanol ou etanol) produz o biodiesel (mistura de ésteres) e glicerina (ou glicerol), numa proporção de 10% a 15% em peso. Isto significa que para cada tonelada de biodiesel produzido, são produzidos simultaneamente 100 kg a 150 kg de glicerina.

Embora a glicerina seja considerada um produto nobre, com aplicação nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, seu uso e absorção pelo mercado são limitados. Por consequência, uma produção de biodiesel em larga escala conduzirá a um excesso de glicerina no mercado e fatalmente levará à queda de preço. Portanto, um grande desafio será o planejamento do uso desta glicerina produzida de forma racional, a baixos custos e por processos economicamente passíveis de serem implantados.

TÉCNICA RELACIONADA

A literatura técnica especializada apresenta diversas propostas para reduzir o efeito poluidor dos combustíveis convencionais, em particular do diesel, bem como para o aproveitamento da glicerina e obtenção de éteres derivados de glicerina a serem utilizados em mistura com diesel, visando melhorar suas propriedades.

Na patente norte-americana **US 5,308,365** éteres de glicerina são utilizados como aditivos para aumentar o número de cetano no diesel convencional e reduzir a emissão de **NO_x** para a atmosfera. Todavia, o processo apresenta dificuldade na separação dos ésteres de interesse.

Na patente norte-americana **US 5,476,971** descreve-se um processo de preparação de éteres de glicerina a partir da reação de glicerina com isobuteno, em fase líquida, utilizando um catalisador ácido, como ácido p-tolueno sulfônico ou ácido metano sulfônico. O sistema reacional é

conduzido em duas fases, uma fase polar rica em glicerina e uma fase rica em isobuteno. O éter de glicerina obtido (cerca de 30%) pode ser facilmente separado por decantação e o excesso de glicerina (cerca de 65%) pode ser reciclado ao processo.

5 Os documentos de patente **US 6,015,440** e **US 6,174,501** descrevem processos para produção de biodiesel contendo aditivos derivados de glicerina que são usados como anti-congelante e redutor de viscosidade, permitindo que este combustível oxigenado possa ser empregado em locais cuja temperatura esteja abaixo de 0°C.

10 A patente norte-americana **US 6,458,176** apresenta composições combustíveis à base de diesel contendo diversos compostos oxigenados (álcoois e cetonas) que adicionados em diferentes proporções promovem a diminuição de emissões para a atmosfera quando comparado ao diesel convencional.

15 A literatura técnica especializada apresenta alguns poucos exemplos de uso de catalisadores heterogêneos em reação de eterificação, por exemplo, de metanol com iso-buteno. [Collignon, F.; Loenders, R.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.; Pncelet, G. – *J. Catal.* 182, 302-312, 1999].

20 Estudo mais recente apresenta a preparação de éteres de glicerina pela reação de glicerol (ou glicerina) com isobuteno em que foram testados diversos catalisadores, como Amberlyst 15, produzido pela empresa Rohm and Haas (França) e zeólitas como **NaY** e **HBEA**, produzido pela empresa Zeolyst Int. Neste estudo discute-se o desempenho dos catalisadores testados. [Klepacova, K.; Mravec, D.;
25 Hajekava, E.; Bajus, M. – *Etherification of glycerol - Petroleum and Coal*, vol. 45, 1-2, 2003, 54-57].

30 Como mencionado anteriormente, no processo de formação do biodiesel, cerca de 10% a 15% em peso de glicerina é obtida como subproduto. Assim, é um objetivo da presente invenção desenvolver uma rota de processo que transforme toda a glicerina obtida em aditivos úteis

para aplicação em biodiesel, especialmente biodiesel originado de fontes renováveis de energia, como por exemplo, os óleos vegetais.

Um ponto de partida que se mostra promissor é a fabricação do éter terc-butílico de glicerina. Sob o ponto de vista operacional, em experiência industrial em plantas de metil terc-butil éter (**MTBE**), verificou-se que este composto melhora a qualidade do diesel, podendo, portanto, ser utilizado em proporções compatíveis com a sua produção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada à preparação de éteres de glicerina a partir da reação de condensação da glicerina, sob condições de catálise heterogênea, visando à obtenção, com alta seletividade, de mono-éter do glicerol.

Em um segundo aspecto a invenção se refere à aplicação do mono-éter de glicerol resultante da reação de condensação da glicerina como aditivo ao biodiesel, agregando-lhe valor e melhorando sua qualidade como combustível.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As **Figuras 1A e 1B** apresentam gráficos resultantes dos ensaios realizados com o objetivo de avaliar o desempenho de diferentes catalisadores comerciais.

As **Figuras 2A e 2B** apresentam gráficos resultantes dos ensaios realizados com o objetivo de avaliar a influência da quantidade de catalisador na conversão e seletividade ao mono terc-butil gliceril éter.

A **Figura 3** apresenta o espectro da análise do produto da reação por técnica de cromatografia gasosa.

A **Figura 4** apresenta o espectro da análise do produto por técnica de ressonância magnética.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O principal objetivo da invenção consiste em desenvolver um processo para a produção de éteres de glicerina a partir da reação de

condensação da glicerina (ou glicerol) e do terc-butanol, em presença de catalisadores heterogêneos com alta seletividade, visando à formação preferencial do mono-éter de glicerina, o qual poderá ser utilizado como aditivo ao biodiesel, melhorando sua qualidade como combustível.

- 5 Normalmente os processos de obtenção de éteres utilizam catalisadores homogêneos, como por exemplo, o ácido sulfúrico, e conduzem à obtenção de mistura de produtos, como alcenos e outros éteres. No processo agora proposto, além de serem empregados catalisadores heterogêneos, as condições operacionais do processo, tais
- 10 como temperatura, pressão e razão catalisador: substrato são fundamentais para maximizar conversões e seletividade, e também garantir a facilidade de separação do produto da reação, tornando o processo altamente vantajoso.

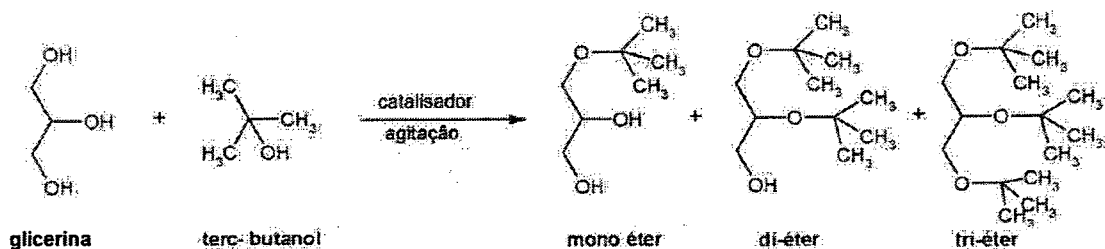
A glicerina e o terc-butanol reagem na presença de catalisadores

15 heterogêneos, com aquecimento e agitação, em reator fechado, provocando um aumento da pressão interna, que pode variar entre 100 e 1000 kPa (1 a 10 bar).

Podem ser usados catalisadores comerciais, majoritariamente representados pelos catalisadores zeolíticos, concomitantemente aos

20 catalisadores homogêneos comuns, como o ácido sulfúrico. Nos ensaios realizados, o uso de zeólitas modificadas proporcionou maiores taxas de conversão em mono-éter.

A reação do processo pode ser representada da seguinte forma:



Para que o processo da invenção seja mais bem compreendido, sua

25 descrição detalhada será ilustrada por meio de Exemplos, os quais,

todavia, não devem ser considerados como limitantes da invenção.

EXEMPLOS

Os ensaios foram conduzidos em reator de 250 mL, com aquecimento externo de óleo de silicone, cuja temperatura pode ser controlada por meio de um termostato.

Os catalisadores comerciais testados são de diferentes procedências e podem ser tipificados por zeólitas, óxido de nióbio e resinas fortemente ácidas, **PP1660** (zeólita **NaY**) ; **CBV760** (zeólita **USY**); **FCC** (zeólita); **T4530** (mordenita, **H Mor 40**); **NaY** (zeólita); Amberlyst (resina ácida); **AD2612** (óxido de nióbio) ; **AD2613** (óxido de nióbio) e **T4558** (óxido de nióbio). Para a realização dos ensaios foram empregadas matérias primas (glicerol e terc-butanol) de grau analítico. Como o terc-butanol é empregado como um álcool a ser condensado com o glicerol, em condições ácidas, é esperada a formação do cátion terc-butílico, em equilíbrio, via deprotonação, com iso-buteno. Portanto, o isobuteno é também substrato para reagir com o glicerol e formar os éteres desejados.

A quantificação dos produtos foi obtida por técnicas de cromatografia gasosa (**CG**).

Os ensaios foram conduzidos em reatores fechados a temperaturas de reação que variaram entre 150°C - 170°C (363 K - 483 K). O tempo de reação variou entre 5 h e 24 h, em função da razão glicerol: terc-butanol, da quantidade de catalisador e da temperatura. Os melhores resultados são apresentados nas Tabelas que se seguem.

Exemplo 1: Avaliação de catalisadores comerciais.

As Figuras 1A e 1B apresentam gráficos resultantes dos ensaios realizados com o objetivo de avaliar o desempenho de diferentes catalisadores comerciais. Foram determinadas a conversão total e a seletividade de terc-butil-gliceril éter obtido na reação de condensação de glicerol, utilizando a relação glicerol: terc-butanol igual a 1, pressão de 3,5 bar e temperatura do banho de óleo mantida em 150°C (423 K), tempo de

reação de 5 horas. A consolidação dos dados encontra-se na Tabela 1.

TABELA 1					
#	Catalisador (8%) (0,367g)	Tempo (h)	Pressão (Bar)	Conversão Total ^a (%)	Seletividade do mono éter de glicerol ^a (%)
1	PP1660	4	1	16,9	100
2		13	3,5	37,8	92
3		5	3	33	91
4		11	3,5	45	88,5
5	CBV760	5	3	17	80
6		11	3,5	28	27
7		3	5	66,3	94,5
8	FCC	4	3,0	6,1	100
9		4	2,0	0,8	-
10	T4530	5	3,5	25,2	81
11		4	2,5	23,5	88,5
12		4	4	43,6	84
13		5	3,5	52,6	73,6
14		4	4	44,8	80
15		4	4	62,5	85
16	NaY	2	2	0	-
17		5	5	0	-
18	Amberlit	3	3	13,5	100
19		2	2	12,6	100
20		3	3	14,8	100
21		5	5	26,3	89,1
22	AD2612	5	3,5	36,3	100
23		16	4	45,9	88
24	AD2613	5	3,5	10	100
25		16	5	23,3	100
26	T4558	5	3,5	57,7	90
27		16	5	69	87

a – quantificado por CG

Pode-se observar que tanto o tempo de reação como a pressão são variáveis importantes no desenvolvimento da reação. Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador tipificado como 5 T4558, alcançando-se conversões acima de 80% e seletividade para o mono terc-butil-metil-éter acima de 85%.

Exemplo 2: Influência da relação glicerol: terc-butanol e do tempo de reação na conversão e seletividade ao mono terc-butil- gliceril- éter.

Nestes ensaios foi empregado apenas o catalisador tipificado como T4558 na proporção de 8% em peso, mantendo-se o aquecimento no
5 entorno de 160°C (434 K).

Foram também experimentadas as razões de 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2					
#	Razão molar glicerol:t-butanol	Tempo (h)	Pressão (bar)	Conversão total^a (%)	Seletividade^a (%)
29	1:1	5	3,5	38,1	100
30		12	3,5	58,1	86,5
31	1:2	5	4	48,6	86,2
32		12	3,5	64,4	87,1
33	1:3	5	4	67,9	80,2
34		12	4	71,2	79,0
35	1:4	5	4	68,1	81
36		12	4	78,5	79,5
37	1:6	5	4	74,6	83
38	1:8	5	4	76,4	81
39	1:10	5	4	79,1	85
a – quantificado por CG					

Podem-se notar conversões acima de 78% com seletividade para mono-éter de glicerol acima de 80%.

10 Quando foram utilizadas razões de 1:6, 1:8 e 1:10 e pressão de 4 bar, foram alcançadas conversões acima de 70% e seletividade acima de 80%.

Todavia, havendo um excesso de terc-butanol (relação acima de 1:4) nenhuma modificação significativa na conversão foi verificada (veja
15 Tabela 3).

TABELA 3							
#	Razão molar glicerol:t-butanol	T4558 (% / g)	Pressão (bar)	Tempo (h)	Conversão total ^a (%)	Seletividade ^a (%)	
40	1:4	4 (0,184 g)	2	5h	23,5	68,6	
41			3,5	5h	29,9	83,5	
42	1:8		4	5h	32	85	
43			3,5	12h	69,7	84,8	
44			3,5	24h	76,6	100	
45	1:4		8 (0,55 g)	2	5h	25,5	74
46		4		5h	68,1	79	
47		10		5h	68,8	77,8	
48		1:6		3	5h	21,4	100
49		1:8		4	5h	43	100
50	1:10	4		5h	63,5	80,2	
51	1:4	12 (0,55 g)		5	5h	68,9	86,7
52	1:4	16 (0,76 g)		3	5h	65	84
53				5	5h	69,1	86,7
54	1:8			5	5h	70,2	85
55			5	24h	74,9	84	
56			5	12h	84,6	84	
57	1:4		30 (1,38 g)	5	5h	82,5	79
58	1:8	5		5h	86,4	81	
59	1:4	50 (2,30 g)	4	5h	81	81,4	
60	1:8		5	5h	87	85	

a – quantificado por CG

Exemplo 3: Influência da quantidade de catalisador na conversão e seletividade ao mono terc-butil- gliceril- éter.

As Figuras 2A e 2B apresentam gráficos resultantes dos ensaios realizados com o objetivo de avaliar a influência da quantidade de catalisador na conversão e seletividade ao mono terc-butil- gliceril- éter. Foi utilizado o catalisador tipificado como T4558 e realizadas reações para razões de glicerol: terc-butanol de 1:4 e 1:8, respectivamente, com tempo de reação de 5 horas, pressão de 5 bar e temperatura no entorno de

160°C (433 K).

Os resultados dos ensaios realizados para razões de glicerol: terc-butanol de 1:4 e 1:8, respectivamente, em diferentes pressões estão consolidados na Tabela 3.

- 5 Pode-se observar que quando foi utilizada razão glicerol: terc-butanol de 1:4, 4% de catalisador e pressão de 3,5 bar, foi obtida conversão de aproximadamente 30% com seletividade acima de 80%. Para razões acima de 8% e tempo de reação de 5 horas, conversões acima de 80% apenas ocorrem quando se utiliza excesso de terc-butanol.
- 10 Concomitante à formação do mono éter de glicerol, também foi observada a formação de isobuteno, decorrente da reação de desidratação, o qual constitui um reagente da reação.

Exemplo 4: Uso de um co-solvente.

- 15 O emprego de um co-solvente da reação - nitro metano - levou a um aumento na conversão e seletividade. Foram utilizadas diferentes quantidades do co-solvente, mantendo-se a razão mássica glicerol: terc-butanol em 1:8, 8% de catalisador tipificado como T4558 e aquecimento em 160°C.

- 20 Para tempo de reação de 12 horas e pressão interna de 5 bar, foram obtidas conversões acima de 94%, com seletividade para alquilbenzenos acima de 80%, conforme mostrado na Tabela 4.

<u>TABELA 4</u>			
#	CH₃NO₂ (%) com respeito ao glicerol	Conversão total ^a (%)	Seletividade ^a (%)
61	-	84,6	84,1
62	5	89,4	86,2
63	10	94,5	79,5
<i>a – quantificado por CG</i>			

Embora o limite deste reator seja de 15 bar, foram empregadas

pressões de até 10 bar. Pode-se observar, também, que o nitro metano favorece igualmente a formação do éter de glicerol, embora com menor seletividade.

Exemplo 5: Determinação do mono-éter de glicerol por técnica de cromatografia gasosa.

Ao término da reação cada mistura foi filtrada, sendo tomadas amostras de 100 µl as quais foram avolumadas com 10 mL de metanol e analisadas por cromatografia gasosa (CG). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-17A equipado com 30 metros de coluna capilar (0,53mm ID-BPI 30vm) 100% dimetil polisiloxano, utilizando-se hidrogênio como gás carreador com taxa de fluxo de 3,5 mL/min e detector FID. A pressão da coluna foi mantida em 0,08 bar (8kPa). O programa de temperatura utilizado foi o seguinte: 40°C (1 min); 40°C a 125°C com declive de 10°C/min (2 min); 125°C a 250°C com declive de 10°C/min (2 min); 300°C (temperatura do injetor); 300°C (FID detector de temperatura) e razão de split de 1:6. O espectro resultante da análise da amostra # 36 por cromatografia gasosa (antes da purificação) é mostrado na Figuras 3 e o espectro por ressonância magnética (RMN-¹³C é apresentado na Figura 4.

Cabe ressaltar que os exemplos aqui apresentados são ilustrativos da invenção, ficando claro para os especialistas na matéria que quaisquer variações ou modificações de acordo com as técnicas agora apresentadas estarão compreendidas pelo escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

- 1- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** caracterizado por compreender a reação de condensação de glicerol e do terc-butanol, em reator fechado com aquecimento e agitação, e em
5 presença de catalisadores heterogêneos com alta seletividade para formação preferencial do mono-éter de glicerina, sendo utilizada para a dita reação a razão mássica de glicerol: terc-butanol entre 1:1 e 1:10, teor de catalisador na faixa de 4% a 50% em peso e temperatura variando entre 150°C e 170°C.
- 10 **2- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as concentrações dos catalisadores heterogêneos estarem preferencialmente na faixa de 8% a 30% em peso.
- 3- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** de
15 acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as razões mássicas de glicerol: terc-butanol estarem preferencialmente na faixa de 1:2 a 1:8.
- 4- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a pressão do reator variar na faixa de 1 a 10 bar (100 e 1000 kPa).
- 20 **5- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os referidos catalisadores heterogêneos compreenderem preferencialmente zeólitos modificados.
- 6- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** de
25 acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o glicerol empregado ser um subproduto do processo de obtenção de biodiesel.
- 7- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o mono-éter obtido ser o mono terc-butil-gliceril éter, o qual é utilizado como aditivo ao biodiesel,
30 melhorando sua qualidade como combustível.

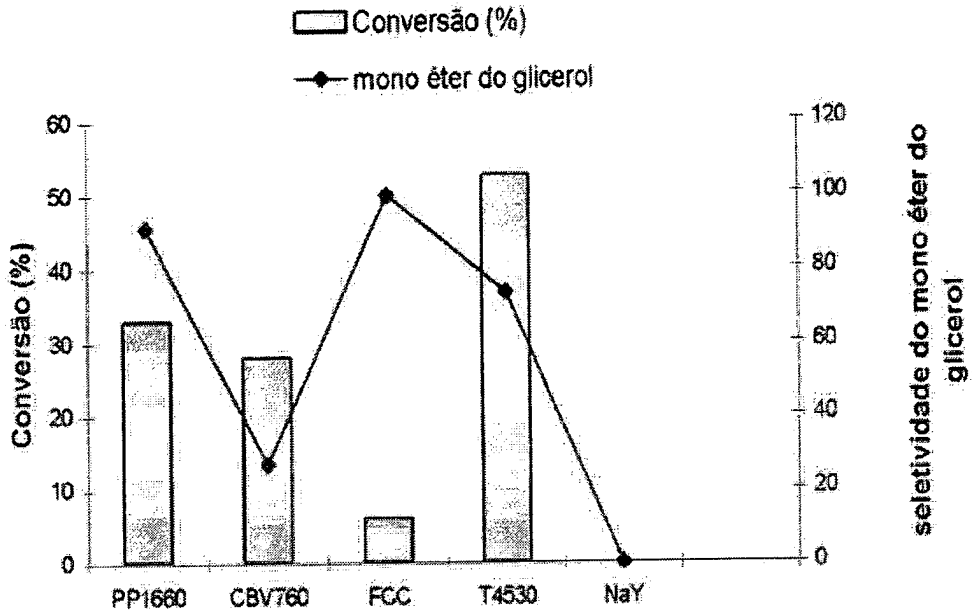


FIG. 1A

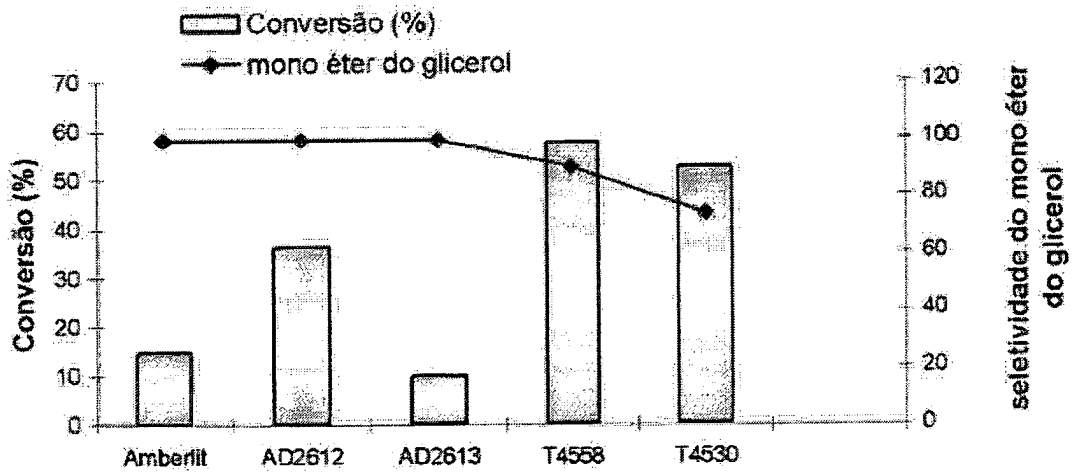


FIG. 1B

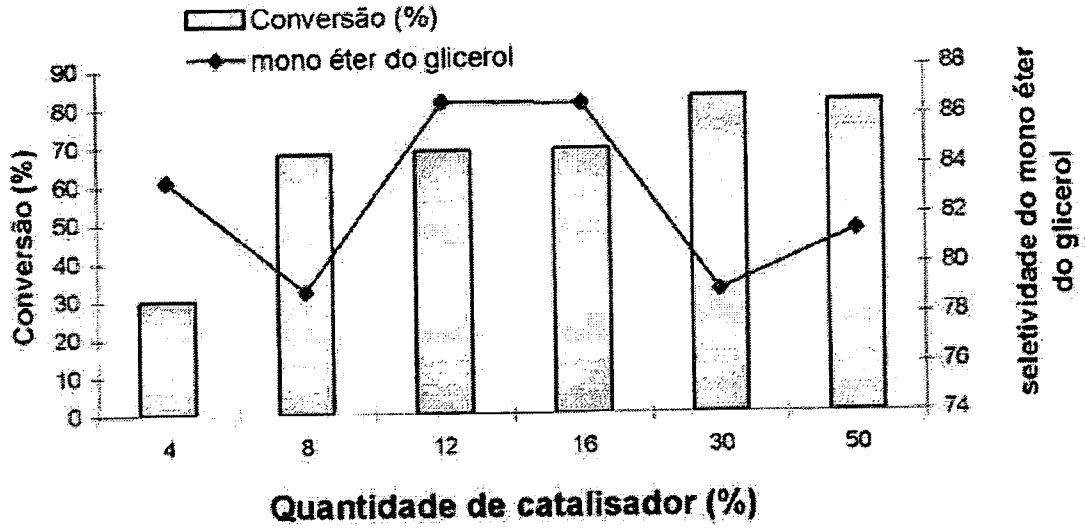


FIG. 2A

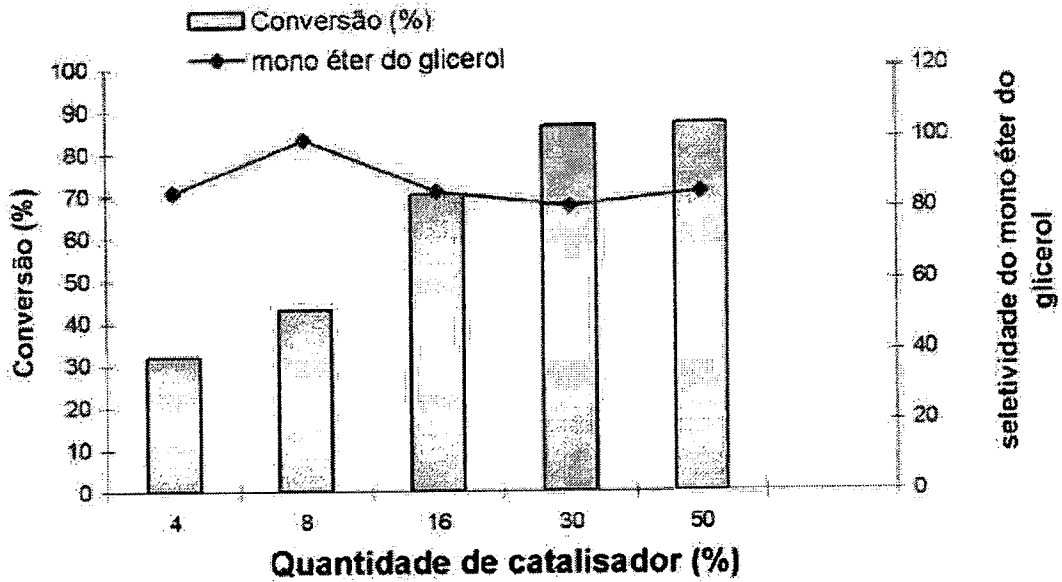


FIG. 2B

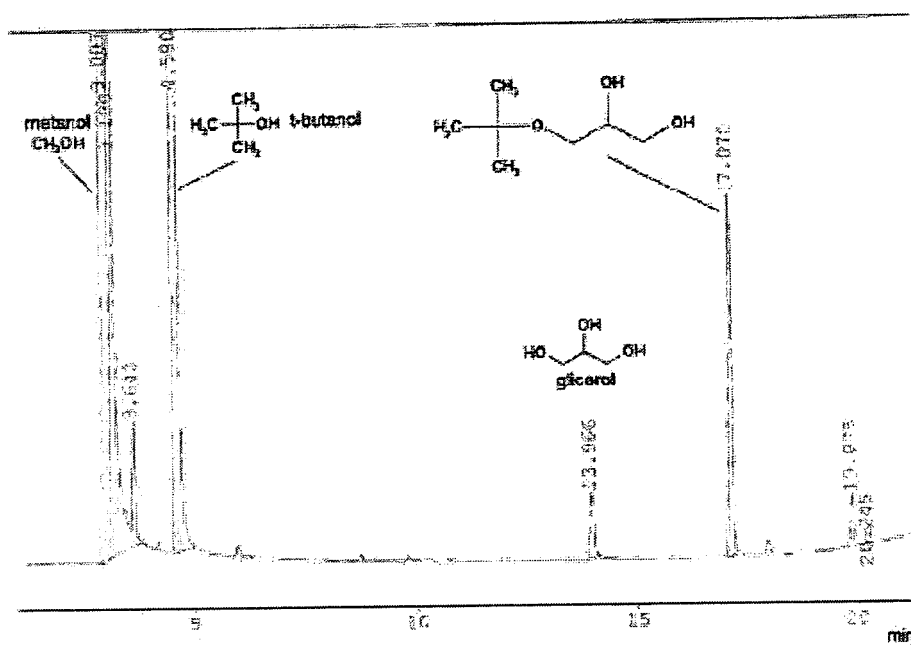


FIG. 3

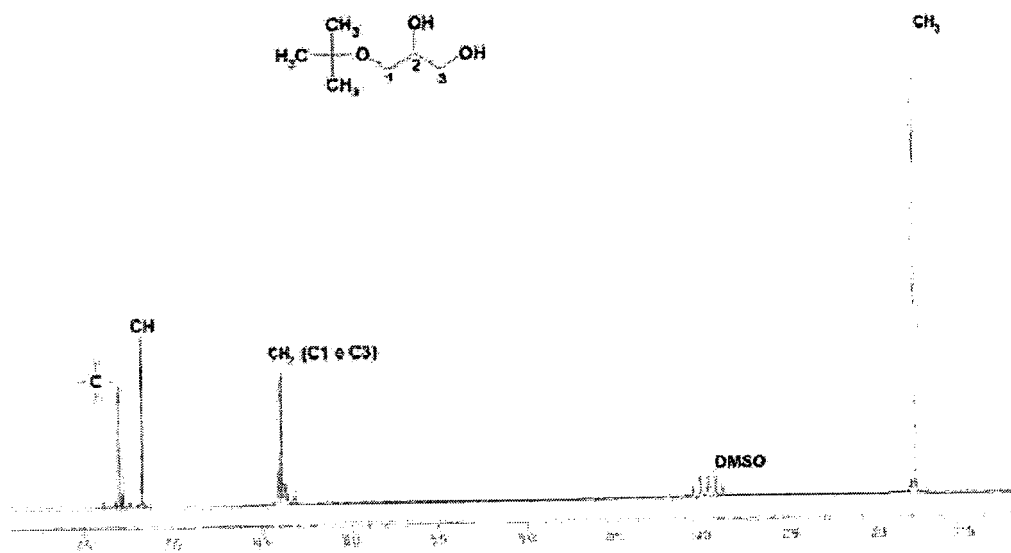


FIG. 4

RESUMO**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MONO ÉTERES DE GLICERINA E
SUA APLICAÇÃO COMO ADITIVO PARA BODIESEL**

5 A presente invenção está relacionada à preparação de éteres de glicerina a partir da reação de condensação da glicerina, sob condições de catálise heterogênea, visando à obtenção, com alta seletividade, de mono-éter do glicerol.

10 Em um segundo aspecto a invenção se refere à aplicação do mono-éter de glicerol resultante da reação de condensação da glicerina como aditivo ao biodiesel, agregando-lhe valor e melhorando sua qualidade como combustível.

O glicerol empregado no processo da invenção é um subproduto do processo de obtenção de biodiesel.