



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

**(11) PI 0908645-5 B1**

**(22) Data do Depósito: 18/05/2009**

**(45) Data de Concessão: 23/01/2018**



---

**(54) Título:** "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE GLICEROL BRUTO"

**(51) Int.Cl.:** C07C 29/92; C07C 31/22

**(30) Prioridade Unionista:** 19/05/2008 FR 08/02689

**(73) Titular(es):** RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA.

**(72) Inventor(es):** RICHARD MACRET; WAGNER CELIO FERRAZ LOURENÇO

## **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE GLICEROL BRUTO”**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção trata de um processo de purificação do glicerol bruto obtido a partir de matérias primas tais como o glicerol obtido durante a fabricação do biodiesel ou o glicerol obtido durante transformações das gorduras ou de óleos. A presente invenção visa, em particular, fazer reagir o produto bruto que compreende glicerol com compostos orgânicos específicos de tipo acetona e aldeído.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] O glicerol, o 1,2,3-propanotriol, está presente em forma combinada em óleos e gorduras vegetais e animais. Ele está, em particular, presente na forma de triglicerídeos combinados com ácidos graxos tais como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico e ácido láurico. O processo industrial mais difundido para obter glicerol a partir dos óleos e gorduras vegetais e animais envolve reações de saponificação, de hidrólise em alta pressão e de transesterificação com alcoóis, tais como o etanol ou o metanol.

[003] O glicerol é igualmente um subproduto do biodiesel que é obtido geralmente pela transesterificação de glicerídeos por alcoóis de cadeias curtas, por exemplo, o metanol ou o etanol.

[004] A reação de transesterificação é catalisada por um ácido ou uma base, de acordo com as características dos óleos e/ou das gorduras utilizados. Após a reação de transesterificação, os ésteres resultantes são separados dos reagentes em excesso do catalisador e dos subprodutos por um processo que comporta duas etapas. Primeiramente, o glicerol é separado por decantação ou centrifugação, em seguida, os sabões, os resíduos de catalisador e de álcool são eliminados por lavagem com água e borbulhamento ou utilização de silicato de magnésio com filtração. A produção elevada de biodiesel como alternativa para as fontes fósseis é acompanhada de uma

produção elevada de glicerol obtido como subproduto.

[005] De acordo com os processos de fabricação, o glicerol bruto obtido compreende impurezas que implicam de etapas de tratamentos que são numerosas e complexas.

[006] Para esse fim, costuma-se purificar o glicerol bruto por destilação operando com condições particulares para não alterar o glicerol que se decompõe a temperaturas de 170-180°C e que pode se polimerizar e gerar impurezas. Esse processo de purificação não é, portanto, interessante no plano industrial.

[007] Existem assim diversas técnicas complexas que foram desenvolvidas no passado para purificar o glicerol evitando, ao mesmo tempo, decomposições ou outras reações indesejáveis.

[008] Por exemplo, a patente US 4,655,879 descreve um processo de purificação de glicerol bruto muito trabalhoso que implica um grande número de etapas nas quais o glicerol bruto é primeiramente alcalinizado em presença de ar para oxidação, e depois destilado em altas temperaturas sob pressão reduzida. Como o glicerol obtido apresenta uma cor não desejada, é preciso ainda proceder a um tratamento adicional com carvão ativado.

[009] A patente US 4,990,695 descreve a purificação do glicerol bruto com uma combinação de operações tais como o ajuste do pH em uma faixa de 9 a 12, aquecimento do meio a 100°C, microfiltração e em seguida ultrafiltração. O glicerol obtido é então destilado, eventualmente após um tratamento com compostos trocadores de íons.

[010] Existe assim uma procura pelo desenvolvimento de um processo simples e industrial de purificação do glicerol a partir de glicerol bruto que seja pouco oneroso e em condições usuais de temperaturas e de pressão; permitindo obter glicerol purificado com uma qualidade adequada para algumas

aplicações, evitando ao mesmo tempo os inconvenientes mencionados acima.

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

[011] Foi agora constatado que era possível purificar glicerol bruto por um processo simples de realizar, eficaz e que, além disso, não alterava o glicerol ou sua cor. Esse processo consiste em gerar um dioxolano por reação do glicerol bruto e cetona ou aldeído, em purificar o referido dioxolano por destilação para reconvertê-lo, em seguida, em glicerol e em cetona ou aldeído.

[012] Esse processo apresenta numerosas vantagens. De fato, esse processo permite obter uma excelente purificação e separação do glicerol, qualquer que seja o tipo de glicerol bruto utilizado, em termos de impurezas e pH. Além disso, o dioxolano intermediário formado apresenta um ponto de ebulição mais baixo que o glicerol, o que permite realizar uma destilação em condições usuais, industriais e econômicas, sem acarretar uma degradação do glicerol. Outra vantagem reside no fato de que o dioxolano não compreende um grupo de hidroxilas livres, ao contrário do glicerol, o que permite evitar as reações secundárias e de polimerização do glicerol, em particular durante a destilação.

[013] A presente invenção trata de um processo de purificação de glicerol bruto que compreende, pelo menos, as seguintes etapas:

- (a) formação de um dioxolano por reação entre o glicerol bruto e uma cetona ou um aldeído;
- (b) separação do dioxolano formado por destilação;
- (c) reversão do dioxolano para formar glicerol e cetona ou aldeído;
- (d) recuperação do glicerol.

[014] O processo da presente invenção pode ser realizado de modo contínuo ou descontínuo. As etapas mencionadas podem ser realizadas sucessivamente e umas após as outras, ou não. Cada uma das etapas do

processo pode ser realizada de modo contínuo ou descontínuo.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[015] O glicerol bruto é preferencialmente obtido a partir de matérias primas renováveis, em particular, o glicerol bruto é obtido durante a fabricação do biodiesel ou obtido durante a transformação de gorduras ou de óleos, particularmente gorduras ou óleos animais ou vegetais. O glicerol bruto é, geralmente, obtido por reação de saponificação, transesterificação e/ou hidrólise das gorduras ou óleos animais ou vegetais.

[016] O glicerol bruto compreende geralmente de 5 a 95% em peso de glicerol, especialmente de 40 a 90% em peso de glicerol. O glicerol bruto compreende igualmente sais inorgânicos, glicerídeos, água e outros compostos orgânicos.

[017] O glicerol bruto pode eventualmente ser tratado para o processo da presente invenção, em particular, por exemplo, por ajuste do pH, filtração ou destilação.

[018] É assim possível filtrar o glicerol bruto a fim de eliminar as matérias orgânicas insolúveis e/ou destilá-lo geralmente em temperaturas compreendidas entre 100 e 120°C à pressão atmosférica para eliminar água e os compostos voláteis.

[019] A etapa (a) do processo de acordo com a presente invenção visa formar um dioxolano por reação do glicerol contido no glicerol bruto e de uma cetona ou de um aldeído.

[020] O dioxolano de acordo com a presente invenção pode ser um acetal ou um cetal. Os acetais são obtidos por adição nucleofílica de um álcool sobre um aldeído em meio ácido, seguida de uma eliminação de água. Os cetais são obtidos pelo mesmo tipo de reação efetuado sobre as cetonas.

[021] As cetonas preferencialmente utilizadas são a acetona, a ciclohexanona, a metil ciclohexanona, a ciclopentanona, a metil ciclopentanona

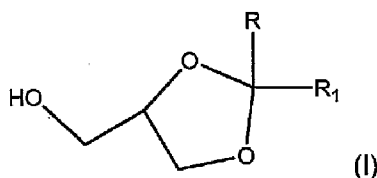
e a metil isobutil cetona, a 4-hidroxi-4-metil-2 pentanona, a 2 butanona, a 3 butanona, a 4-metil-3-penten-2-ona, a 2-nonanona, a 2-pentanona, e a 3-metil-2- butanona.

[022] Os aldeídos preferencialmente utilizados são o formaldeído, o acetaldeído e o furfuraldeído.

[023] É em particular possível utilizar, acordo com a presente invenção uma ou mais cetonas e/ou aldeídos para reagir com o glicerol no meio reacional.

[024] De acordo com o processo utilizado, é possível usar diversas proporções de glicerol e de cetona ou de aldeído no meio reacional. Por exemplo, em modo descontínuo, pode ser utilizada uma relação molar de 1 a 5 de cetona ou de aldeído em relação ao glicerol. Em um processo contínuo, pode-se, por exemplo, utilizar glicerol em um anel e adicionar pequenas proporções de cetona ou de aldeído; em particular de 5 a 20% molar.

[025] O cetal ou acetal formado é um composto de tipo 1,3-dioxolano, que corresponde em particular à fórmula geral (I) indicada a seguir:



em que R e R<sub>1</sub> representam independentemente um do outro um átomo de hidrogênio ou uma cadeia alquila que compreende de 1 a 10 átomos de carbono, em particular de 1 a 5 átomos de carbono, tal como em particular os grupos metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, pentila e isopentila.

[026] No caso de uma reação com um aldeído, um dos grupos R ou R<sub>1</sub> é um átomo de hidrogênio. No caso de uma reação com uma cetona, os grupos R e R<sub>1</sub> não representam um átomo de hidrogênio.

[027] São preferidos, em particular, o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, e o 2-iso-butil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol.

[028] O cetal ou acetal formado apresenta preferencialmente boa solubilidade na água, em particular superior a 20000 mg/kg à temperatura ambiente. As cetonas e aldeídos utilizados podem igualmente apresentar uma solubilidade superior a 20000 mg/kg à temperatura ambiente.

[029] A reação de formação do dioxolano é geralmente conduzida a uma temperatura compreendida entre 50 e 150 °C, preferencialmente entre 60 e 80 °C.

[030] Essa reação pode ser conduzida na ausência ou em presença de solvente.

[031] Essa reação pode ser realizada durante 2 a 8 horas, geralmente entre 3 e 6 horas.

[032] Essa reação é preferencialmente conduzida em meio ácido, em particular com um pH que varia de 2,5 a 7,0, preferencialmente de 5,0 a 7,0, mais preferencialmente de 5,5 a 7,0.

[033] Podem ser utilizados em particular catalisadores ácidos para essa reação, tais como ácidos orgânicos ou inorgânicos ou seus sais. Pode ser citado o uso de ácido acético, de ácido sulfúrico, as resinas trocadoras de íons do tipo carboxílico ou sulfônico. Essas resinas podem se apresentar sobre um leito fixo no reator.

[034] No fim da reação, é possível neutralizar o catalisador, em particular por adição de carbonato de sódio ou hidróxido de sódio.

[035] O aldeído e a cetona que não reagiram podem ser eliminados por simples destilação.

[036] Essa reação entre o glicerol e uma cetona ou um aldeído para formar um dioxolano é bem conhecida e está mencionada em particular nas seguintes publicações: R. J. Fessenden & J. F. Fessenden, *Organic Chemistry, Second Edition, Page 524, 1982* and T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 1981*.

[037] A etapa (b) visa a separação do dioxolano formado do meio reacional por destilação, preferencialmente sob pressão reduzida.

[038] Para proceder à destilação, podem ser utilizadas uma ou mais colunas de destilação. Os diferentes compostos podem ser destilados em uma mesma coluna de destilação fazendo variar a temperatura, e eventualmente a pressão; por exemplo, proceder à destilação da cetona ou do aldeído, e depois a um aumento da temperatura a fim de destilar a água, e ainda um aumento da temperatura para destilar o dioxolano formado.

[039] Serão utilizadas habitualmente temperaturas compreendidas entre 60 e 190°C, e pressões compreendidas entre 2 e 1000 mbars (2.105 KPa e 1.108).

[040] O dioxolano obtido apresenta geralmente uma pureza compreendida entre 97 e 99%, e pode compreender de pequenas quantidades de sais, de glicerídeos e/ou de ésteres de ácidos graxos.

[041] A etapa (c) visa a reação de reversão do dioxolano em glicerol e cetona ou aldeído, em particular por catálise ácida em presença de água.

[042] Essa reação pode ser efetuada de maneira contínua ou descontínua. A reação pode ser em particular uma catálise homogênea ou heterogênea.

[043] Os catalisadores utilizados para essa reação podem ser ácidos orgânicos ou inorgânicos ou seus sais. Pode ser citado em particular o uso de ácido acético, de ácido sulfúrico, as resinas trocadoras de íons do tipo carboxílico ou sulfônico. Essas resinas podem se apresentar sobre um leito fixo no reator.

[044] São geralmente utilizados de 0,5 a 1,0% em peso, preferencialmente de 0,5 a 0,7% em peso de catalisador em relação ao peso da massa reacional.

[045] A temperatura da reação de reversão pode estar compreendida entre 25 e 150°C, em função do aldeído ou da cetona utilizado.

[046] Os aldeídos e cetonas podem ser recuperados por destilação, em particular sob pressão reduzida eventualmente sob nitrogênio.

[047] O glicerol purificado obtido de acordo com a presente invenção apresenta em particular uma pureza compreendida entre 95 e 99,5%.

[048] Uma linguagem específica é utilizada na descrição de modo a facilitar a compreensão do princípio da presente invenção. Deve ficar claro, porém, que o uso dessa linguagem específica não visa de modo algum limitar seu alcance. Modificações, melhoramentos e aprimoramentos podem em particular ser considerados por uma pessoa que conheça a área técnica em questão com base em seus próprios conhecimentos gerais.

[049] O termo e/ou inclui os significados e, ou, bem como todas as outras combinações possíveis dos elementos ligados a esse termo.

[050] Mais detalhes ou vantagens da presente invenção aparecerão com maior clareza nos exemplos dados a seguir a título meramente indicativo.

## **EXEMPLOS**

### **EXEMPLO 1**

[051] 1000 g de produto bruto, obtidos por reação de transesterificação de óleo de soja, compreendendo 85% em peso de glicerol, 6% em peso de água bem como glicerídeos, sais e outras impurezas, e com um pH de 5,5-6,0 (em uma solução aquosa a 10% em peso) são filtrados a fim de eliminar pequenas quantidades de matérias graxas em suspensão.

[052] 2145 g de acetona são adicionados e o meio de reação é aquecido sob refluxo a uma temperatura de 65°C durante 4 horas, e resfriados em seguida à temperatura ambiente e neutralizados por adição de uma solução aquosa de carbonato de sódio.

[053] O excesso de acetona é recuperado por destilação a uma temperatura de 60-70°C à pressão atmosférica e reciclado, sem tratamento. A água formada durante a reação é destilada a uma temperatura de 100-120°C à pressão atmosférica. O 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol é recuperado por destilação a uma temperatura de 190°C à pressão atmosférica.

[054] Uma análise por cromatografia em fase vapor revela uma pureza em 2,2- dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol superior a 98%.

### **EXEMPLO 2**

[055] Uma experimentação semelhante à do exemplo 1 é realizada utilizando desta vez 2 kg de produto bruto que compreende 42% em peso de glicerol, 14% em peso de água e uma grande quantidade de produtos voláteis (metanol, etanol). A acetona é utilizada na mesma relação molar que no exemplo 1 e o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol obtido possui uma pureza de 98%.

### **EXEMPLO 3**

[056] 3,5 kg de glicerol bruto em forma de pasta a uma temperatura de 25°C, obtidos por reação de transesterificação de gorduras animais e de metanol, compreendendo 80% em peso de glicerol, glicerídeos e sais inorgânicos e com um pH de 11,7 (em uma solução aquosa a 10% em peso) são aquecidos a uma temperatura de 60-70°C para obter um líquido viscoso. Uma solução aquosa a 50% em peso de ácido sulfúrico (422,3 g) é adicionada ao meio para obter um pH de 3,0. Os ácidos graxos livres e outras impurezas são separados por filtração (541,2 g) e uma solução líquida (3335,4 g) é obtida.

[057] Uma reação com a acetona é então realizada em condições semelhantes às do exemplo 1 e o 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol é obtido com uma pureza de 97,5%.

**EXEMPLO 4**

[058] 3,5 kg de produto bruto semelhante ao do exemplo 1 são aquecidos a uma temperatura de 100°C sob uma pressão de 100 mm Hg a fim de diminuir o teor de água e de compostos voláteis.

[059] 12,9 kg de MIBK (metil isobutil cetona) são então adicionados e o meio de reação é aquecido sob refluxo a uma temperatura de 110°C durante 5 horas com um aporte constante de MIBK e remoção de água. O meio de reação é então resfriado a temperatura ambiente e uma parte do excesso de MIBK é separada por decantação. A massa reacional é neutralizada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

[060] O excesso de MIBK é eliminado por destilação a uma temperatura de 110-140°C e sob pressão atmosférica, seguida de uma destilação do meio a uma temperatura de 160°C e uma pressão de 200 mm Hg, permitindo obter 2- isobutil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol com uma pureza de 98%.

**EXEMPLO 5**

[061] Em um reator de 27 litros, são adicionados 16 kg de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, 3,2 kg de água e 4,8 g de ácido sulfúrico a 98%. O meio é misturado à temperatura ambiente durante 1 hora. Uma análise da água mostra que após 1 hora, 50 a 55% em peso do 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol é convertido em glicerol e acetona. A acetona formada é retirada do meio por destilação a uma temperatura de 160°C e uma pressão de 100 mm Hg.

[062] O glicerol obtido é límpido e apresenta uma pureza de 98%.

**EXEMPLO 6**

[063] Em um reator de 10 litros, são adicionados 7 kg de 2-iso-butil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol, 0,5 kg de água e 1,5 g de ácido sulfúrico

a 98%. O meio é misturado à temperatura ambiente durante 1,5 hora. Uma análise da água mostra que após 1 hora, 45 a 50% em peso do 2-iso-butil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol é convertido em glicerol e MIBK. O MIBK formado é retirada do meio por destilação a uma temperatura de 160°C e uma pressão de 200 mm Hg.

[064] Após eliminação completa do MIBK do meio, a água em excesso é destilada a uma temperatura de 100°C e uma pressão de 100 mm Hg.

[065] O glicerol obtido é límpido e apresenta uma pureza de 95%.

### REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE GLICEROL BRUTO, caracterizado pelo fato de que consiste sucessivamente e em sucessão uma a outra, as seguintes etapas:

(a) formação de um dioxolano por reação entre o glicerol bruto e uma cetona escolhida dentre acetona e metil isobutil cetona;

(b) separação do dioxolano formado por destilação;

(c) reversão do dioxolano para formar glicerol e cetona escolhida dentre acetona e metil isobutil cetona;

(d) recuperação do glicerol.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o glicerol bruto provém de matérias primas renováveis.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que o glicerol bruto é obtido durante a fabricação de biodiesel ou durante a transformação de gorduras ou de óleos, particularmente das gorduras ou óleos vegetais ou animais.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a reação da etapa (a) é uma adição nucleofílica em meio ácido.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o meio reacional da etapa (a) compreende um catalisador ácido.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o meio reacional da etapa (a) compreende um catalisador ácido escolhido do grupo que consiste em ácido acético, ácido sulfúrico, e resinas trocadoras de íons do tipo carboxílico ou sulfônico.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a destilação da etapa (b) é realizada sob pressão reduzida.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a destilação da etapa (b) é realizada a uma temperatura compreendida entre 60 e 190°C.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a reação da etapa (c) é uma catálise ácida efetuada em presença de água.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o meio reacional da etapa (c) compreende um catalisador ácido.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o meio reacional da etapa (c) compreende um catalisador ácido escolhido do grupo que consiste em ácido acético, ácido sulfúrico, e resinas trocadoras de íons do tipo carboxílico ou sulfônico.