



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

(11) PI 0803503-2 B1

(22) Data do Depósito: 11/08/2008

(45) Data de Concessão: 14/03/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE GLICEROL BRUTO CONTAMINADO COM SAIS ALCALINOS

(51) Int.Cl.: C07C 67/58; C07C 27/34

(30) Prioridade Unionista: 15/08/2007 US 60/964901

(73) Titular(es): ROHM AND HASS COMPANY

(72) Inventor(es): RAJIV MANOHAR BANAVALI; ALFRED KARL SCHULTZ; ROBERT TRYON HANLON

“MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE GLICEROL BRUTO CONTAMINADO COM SAIS ALCALINOS”

Fundamentos

5 A invenção refere-se geralmente a um método para purificação de glicerol bruto, especialmente glicerol bruto derivado da produção de biodiesel usando catalisadores alcalinos homogêneos.

10 O alto preço dos combustíveis e a preocupação com o meio ambiente estão levando ao desenvolvimento de combustíveis alternativos, especialmente aqueles derivados de recursos renováveis. Tal combustível, comumente conhecido como combustível de “biodiesel”, comumente contém metil ésteres de ácidos graxos, e é queimado em motores diesel. Uma fonte de combustível de biodiesel é a transesterificação de triglicerídios, tal como óleos vegetais com álcoois, tipicamente com metanol e um catalisador alcalino. Glicerol é produzido como um subproduto deste processo, e é
15 tipicamente contaminado com sais de ácidos graxos e sais inorgânicos, incluindo catalisadores alcalinos residuais. A arte antecedente descreve métodos para purificação de glicerol, por exemplo, em I. Miesiac, Przemysl Chemiczny, vol. 82, pp. 1045-47 (2003). Entretanto, uma separação pobre é alcançada através dos métodos da arte antecedente.

20 O problema dirigido por esta invenção é para encontrar um método melhorado para purificação de glicerol bruto contaminado com catalisadores alcalinos residuais.

Sumário da invenção

25 A presente invenção é dirigida a um método para purificação de glicerol bruto contaminado com sais alcalinos. O método compreende as etapas de: (a) combinar o glicerol bruto com pelo menos um equivalente de ácido sulfúrico tendo uma concentração de pelo menos 85% em peso; (b) separar uma camada de glicerol dos sais; e (c) combinar a referida camada de glicerol com uma solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio.

Descrição detalhada

Todas as percentagens são percentagens em peso (“% em peso”), e todas as temperaturas são em ° C, a menos que indicado de outra forma. As percentagens em peso relacionadas a resinas com troca iônica são com base em resina seca. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos alifáticos acíclicos contendo de 8 a 22 átomos de carbono; mais comumente eles contêm de 12 a 22 átomos de carbono. Com relação às ligações carbono-carbono, os ácidos graxos podem ser saturados, monoinsaturados ou polinsaturados (tipicamente 2 ou 3 ligações duplas carbono-carbono).

Além de glicerol, o glicerol bruto a partir da produção de biodiesel usando catalisadores alcalinos tipicamente compreende metanol, água, sais inorgânicos, sais de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos (tipicamente metil ésteres, referidos como “FAME”). Os sais freqüentemente são sais de sódio e/ou potássio. Os níveis de ésteres e sais de ácidos graxos são de 5% a 50%. Os níveis de sais inorgânicos são de 1% a 5%. Estes níveis são tipicamente expressos juntos em termos de concentração total de cátions, que freqüentemente é de 0,2% a 5%. Em algumas realizações da invenção, a concentração total de cátions é pelo menos 0,5%, alternativamente pelo menos 1%. Em algumas realizações, a concentração total de cátions não é mais do que 4%, alternativamente não mais do que 3%. O método desta invenção pode ser usado também para purificar glicerol bruto obtido a partir de outras fontes, incluindo fabricação de sabão.

Em algumas realizações da invenção, a neutralização de glicerol bruto com ácido sulfúrico e a separação são realizadas em uma faixa de temperatura de 15°C a 90°C. Em algumas realizações da invenção, a temperatura não é maior do que 80°C, alternativamente não maior do que 70°C, alternativamente não maior do que 60°C, alternativamente não maior do que 50°C. Em algumas realizações da invenção, a temperatura é pelo menos 20°C, alternativamente pelo menos 25°C, alternativamente pelo menos

30°C.

A concentração e quantidade de ácido sulfúrico usado no processo afetam o tempo de separação e a extensão de separação de glicerol a partir de metil ésteres de ácidos graxos e sais. Em algumas realizações da invenção, o ácido sulfúrico tem uma concentração de pelo menos 90%,
5 alternativamente pelo menos 92%, alternativamente pelo menos 94%, alternativamente pelo menos 95%, alternativamente pelo menos 96%. Em algumas realizações da invenção, o ácido sulfúrico é adicionado em uma quantidade de pelo menos 1,05 equivalentes, com base na quantidade da base
10 no glicerol bruto, alternativamente pelo menos 1,1 equivalentes, alternativamente pelo menos 1,15 equivalentes, alternativamente pelo menos 1,2 equivalentes. Em algumas realizações da invenção, a quantidade de ácido sulfúrico não é mais do que 1,5 equivalentes, alternativamente não mais do que 1,4 equivalentes, alternativamente não mais do que 1,35 equivalentes.

15 Em algumas realizações da invenção, glicerol bruto e o ácido sulfúrico são combinados usando um misturador estático. A neutralização de sais básicos no glicerol bruto com ácido sulfúrico resulta em três camadas: (i) uma camada superior rica em ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos; (ii) uma camada no meio rica em glicerol; e (iii) uma camada de fundo rica em
20 sais. Estas camadas são separadas usando um equipamento padrão usado para este propósito, por exemplo, um assentador por gravidade ou centrífuga. Preferivelmente, o glicerol bruto e o ácido sulfúrico são misturados e depois a mistura é passada diretamente pelo equipamento de separação.

25 Uma solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio é combinada com a camada de glicerol para neutralizar o ácido sulfúrico e reduzir impurezas coloridas. Em algumas realizações da invenção, a solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio contém pelo menos 5% de boroidreto de sódio, alternativamente pelo menos 8%, alternativamente pelo menos 10%; a solução preferivelmente contém menos do que 20% de boroidreto de sódio. Em algumas

realizações da invenção, a solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio contém pelo menos 20% de hidróxido de sódio, alternativamente pelo menos 30%, alternativamente pelo menos 35%; preferivelmente a solução contém menos do que 45% de hidróxido de sódio. Um exemplo de uma solução apropriada é vendido pela Rohm and Haas Company sob o nome comercial solução BOROL, que contém cerca de 12% de boroidreto de sódio e cerca de 40% de hidróxido de sódio. Em algumas realizações da invenção, a quantidade de solução combinada com 100 g de camada de glicerol é de 0,7 g a 1,5 g, alternativamente de 0,75 g a 1,3 g, alternativamente de 0,8 g a 1,2 g. Em algumas realizações da invenção, a temperatura durante o tratamento da camada de glicerol com a solução está na faixa de 15°C a 90°C. Em algumas realizações da invenção, a temperatura não é maior do que 80°C, alternativamente não maior do que 70°C, alternativamente não maior do que 60°C, alternativamente não maior do que 50°C. Em algumas realizações da invenção, a temperatura é de pelo menos 20°C, alternativamente pelo menos 25°C, alternativamente pelo menos 30°C. Em algumas realizações da invenção, o tempo de contato entre a camada de glicerol e a solução é de pelo menos 10 minutos. Não se acredita que tempos mais longos são prejudiciais ao processo, mas preferivelmente, o tempo de tratamento não é maior do que 24h.

Opcionalmente a camada de glicerol é ainda tratada para remover sais, usando cromatografia por exclusão iônica, como descrito no pedido Europeu pendente N°. Ser, 07290412,1, depositado em 4 de abril de 2007. Água residual e metanol podem ser removidos através de técnicas de evaporação padrão, e sais de borato e outros sólidos podem ser removidos através de filtração.

Opcionalmente, a camada superior que contém tipicamente ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos e glicerídios pode ser reciclada para um processo de biodiesel.

Exemplos

Exemplo 1: Separação de glicerina usando H₂SO₄ a 96%

estequiométrico

Glicerina bruta a partir de um processo de biodiesel (amostra comercial: 0,926 meq base/grama de amostra) foi adicionada em um frasco com fundo redondo. Uma quantidade estequiométrica de 96% de ácido sulfúrico foi adicionada, e a mistura da reação foi agitada a 400 rpm por 30 minutos. A temperatura da mistura se elevou da temperatura ambiente a 65°C quando da adição de ácido. A mistura foi transferida para um funil de separação e deixada separar. Após permanecer pelo tempo necessário, o material se separou em três camadas distintas; metil éster no topo, glicerina no meio, e sais no fundo. O tempo de separação (eficiência) e análise das camadas (efetividade) é resumido na tabela 1.

Exemplo 2: Separação de glicerina usando H₂SO₄ a 96% em excesso

Glicerina bruta (amostra comercial: 0,926 meq base/grama de amostra) foi adicionada em um frasco com fundo redondo. Um excesso molar de 25% de 96% de ácido sulfúrico foi adicionado, a mistura da reação foi agitada a 400 rpm por 30 minutos. A mistura foi transferida para um funil de separação e deixada separar. Após permanecer pelo tempo necessário, o material se separou em três camadas distintas; metil éster no topo, glicerina no meio, e sais no fundo. O tempo de separação (eficiência) e análise das camadas (efetividade) é resumido na tabela 1.

Exemplo 3: Separação de glicerina usando H₂SO₄ a 70% estequiométrico

Glicerina bruta (amostra comercial: 0,926 meq base/grama de amostra) foi adicionada em um frasco com fundo redondo. Uma quantidade estequiométrica de 70% de ácido sulfúrico (diluído em água) foi adicionada, e a mistura da reação foi agitada a 400 rpm por 30 minutos. A mistura foi transferida para um funil de separação e deixada separar. Após permanecer pelo tempo necessário, o material se separou em três camadas distintas; metil

éster no topo, glicerina no meio, e sais no fundo. O tempo de separação (eficiência) e análise das camadas (efetividade) é resumido na tabela 1.

Exemplo 4: Separação de glicerina usando H_2SO_4 a 70% em excesso

5 Glicerina bruta (amostra comercial: 0,926 meq base/grama de amostra) foi adicionada em um frasco com fundo redondo. Um excesso molar de 25% de 70% de ácido sulfúrico (diluído em água) foi adicionado, e a mistura da reação foi agitada a 400 rpm por 30 minutos. A mistura foi transferida para um funil de separação e deixada separar. Após permanecer
10 pelo tempo necessário, o material se separou em três camadas distintas; metil éster no topo, glicerina no meio, e sais no fundo. O tempo para separação (eficiência) e análise das camadas (efetividade) é resumido na tabela 1.

[H_2SO_4] (diluído em água)	Estequiometria Ácido/base	*Eficiência (min. para separação)	‡Efetividade FAME (% do topo/% do meio)	‡Efetividade Glicerina (%do meio/%do topo)
96%	0,75	>15:00	ND	ND
96%	1,00	4:45	17,5	6,33
96%	1,25	2:00	27,6	49,5
70%	0,75	>15:00	ND	ND
70%	1,00	8:25	11,9	4,55
70%	1,25	3:00	17,9	11,5

* A eficiência de separação foi determinada pelo tempo necessário para que as camadas se separarem, quanto mais rápida a separação, mais eficiente o método.
‡ A efetividade de separação foi determinada pela relação de % de FAME na camada superior dividida pela % de FAME na camada do meio e pela relação de % de glicerina (glicerina total e pura) na camada do meio dividida pela % de glicerina da camada do topo.

Exemplo 5: Tratamento com Boroidreto de Sódio da Glicerina resultante do Ex. 2.

15 A camada de glicerina (cor 4 Gardner) obtida a partir do exemplo 2 é tratada com 12% de $NaBH_4$ (em 40% de solução cáustica) para um pH de 8-9. Esta mistura da reação é agitada a temperatura ambiente por 15 minutos e filtrada para remover sais sólidos. Espera-se que a cor e a pureza do material final sejam de <1 Gardner, e >98% de glicerina. Os sais dissolvidos
20 gerados pelo tratamento com boroidreto de sódio são removidos através de cromatografia por exclusão iônica.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para purificação de glicerol bruto contaminado com sais alcalinos, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 (a) combinar o glicerol bruto com pelo menos um equivalente de ácido sulfúrico tendo uma concentração de pelo menos 85% em peso;

(b) separar uma camada de glicerol dos sais; e

(c) combinar a referida camada de glicerol com uma solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio.

10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o glicerol bruto compreende metil ésteres de ácido graxo.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico tem uma concentração de pelo menos 90% em peso.

15 4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que pelo menos 1,1 equivalentes de ácido sulfúrico são combinados com o glicerol bruto.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio contém de 8-20% em peso de boroidreto de sódio e de 35-45% em peso de hidróxido de sódio.

20 6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o glicerol bruto é um subproduto da produção de biodiesel.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a solução de boroidreto de sódio e hidróxido de sódio é adicionada em uma quantidade de 0,7 g a 1,5 g por 100 g de camada de glicerol.

25 8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico tem uma concentração de pelo menos 94% em peso.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que pelo menos 1,15 equivalentes de ácido sulfúrico são combinados com o glicerol bruto.