

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Esterificação do glicerol com diferentes alcoóis catalisada por zeólitas

AUTORES:

Bianca Peres Pinto; Claudio Jose de Araujo Mota, Jéssica Teixeira de Lyra.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM ALCOÓIS CATALISADA POR ZEÓLITAS

Abstract

The increasing use of biodiesel worldwide has reduced the price of glycerol, obtained as co-product. The transesterification of vegetable oils and animal fat with methanol affords the fatty acid methyl esters, the biodiesel themselves, and glycerol, which is produced in approximately 10 wt% of mass balance. The huge amounts of glycerol produced from the biodiesel industry deserve special attention, because it can be a potential environmental problem if no economic solution is found for the glycerol produced.

The chemistry of glycerol has attracted the interest of the scientific community and several reviews have appeared in the literature. Etherification of glycerol can be a good alternative for the glycerol produced from biodiesel. The mono, di and tri-glycerol ethers have many industrial applications, particularly for blending with fuels, such as gasoline, jet fuel, diesel and biodiesel. Glycerol ethers can reduce the freezing point of diesel and the cold filter plugging point of biodiesel.

We wish to show some results of etherification of glycerol with different alcohols, using zeolites as catalysts.

Introdução

Com a obrigatoriedade de 5% de biodiesel no diesel, o chamado B5, a produção de glicerina no mercado brasileiro vem crescendo exponencialmente. O glicerol não pode ser adicionado diretamente nos combustíveis devido a problemas de polimerização a elevadas temperaturas no motor, além de não ser miscível em substâncias apolares. Contudo, pode ser modificado e tornar-se compatível para ser adicionado ao diesel e biodiesel.

A química do glicerol vem atraindo interesse da comunidade científica e diversos estudos vêm sendo relatados na literatura. A eterificação do glicerol pode ser uma boa alternativa para atender a demanda do glicerol produzido como co-produto na produção do biodiesel. Mono, di e tri éteres possuem diversas aplicações industriais, particularmente na mistura com combustíveis, como gasolina, querosene de aviação, diesel e biodiesel, melhorando as propriedades de fluxo e octanagem da gasolina. Os éteres do glicerol podem reduzir também o ponto de congelamento do diesel e ponto de entupimento a frio, quando combinado ao biodiesel (1-3).

Alguns trabalhos já foram publicados envolvendo a eterificação do glicerol com isobuteno (4-6). Há também estudos sobre eterificação da glicerina com álcool benzílico e sulfato de metila (7-9). Contudo, o estudo da eterificação da glicerina com alcoóis e catalisadores sólidos ácidos ainda precisa ser explorado.

As zeólitas são materiais eficientes em catálise devido a algumas características peculiares, como alta área superficial e capacidade de adsorção; propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas de matérias-primas usadas na indústria; e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma; isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (10).

O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A localização dos sítios ácidos das zeólitas encontra-se no interior da estrutura porosa, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo.

Metodologia

Os catalisadores utilizados (zeólitas HBETA, HZSM-5, HUSY e HMOR) foram previamente macerados e peneirados sendo obtidos numa granulometria compreendida entre 42 e 115 mesh para reduzir quaisquer problemas relativos ao controle de difusão durante os testes catalíticos.

Antes da realização dos experimentos todos os catalisadores foram submetidos a uma rampa de temperatura em uma mufla, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até alcançar a temperatura de pré-tratamento, 300°C e permanecendo nesta por 30 minutos. Esse pré-tratamento foi realizado para remover água e impurezas adsorvidas. Para se manter o mesmo número de sítios ácidos em todas as experiências, utilizou-se uma massa de catalisador correspondente a 1,5 mmol de sítios ácidos. Os valores de acidez total foram obtidos por adsorção de n-butilamina, seguida de análise termogravimétrica, conforme procedimento relatado na literatura (11). Alguns dados de caracterização das zeólitas são mostrados na Tabela 1.

Após o pré-tratamento, adicionou-se o catalisador, 5,0 g de glicerina PA e 14,0 mL de metanol (proporção molar metanol/glicerina=6:1) ao Reator Parr modelo 4793, em aço inox, com volume reacional de 100 mL. A temperatura de reação foi mantida em 180°C por quatro horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do álcool. Esta pressão autógena é dependente do volume do reator utilizado, e não influencia significativamente os resultados.

Repetiu-se o mesmo procedimento acima descrito, porém utilizando-se etanol, isopropanol e terc-butanol. Um esquema geral da formação destes éteres é mostrado na Figura 1.

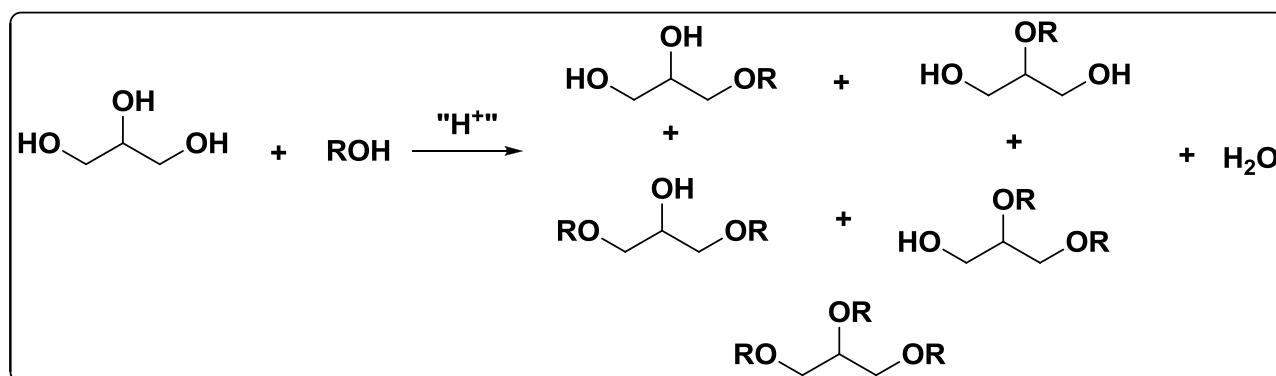


Figura 1. Eterificação de glicerina com alcoóis sobre catalisadores ácidos.

Ao término de quatro horas de reação, desligou-se o aquecimento e esperou-se o sistema resfriar para a análise dos produtos formados. As alíquotas foram analisadas em um espectrômetro de massas quadrupolar, modelo 5973 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV no modo SCAN. Este equipamento está acoplado a um cromatógrafo modelo 6850 da Agilent.

Resultados e Discussão

Nas condições empregadas, a eterificação do glicerol com metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol utilizando os catalisadores ácidos formou apenas os produtos mono e di-éteres.

A Tabela 1 mostra a distribuição dos produtos da reação entre glicerol e metanol a 180 °C catalisada pelas zeólitas, após quatro horas de reação. Pode-se ver que todos os catalisadores testados favorecem a formação do mono-éter. As zeólitas HZSM-5 e HUSY formaram apenas mono-éteres, com 100% de seletividade. Já HBETA e HMOR apresentaram seletividade ao mono-éter, de 82 a 92%, mostrando desempenho superior às outras zeólitas.

Tabela 1. Distribuição dos produtos da reação entre glicerol e metanol a 180 °C com diferentes catalisadores ácidos, com razão molar metanol/glicerol=6:1, após 4 horas de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade ao mono-éter (%)	Seletividade ao di-éter (%)
HBETA	88	82	18
HUSY	20	100	0
HZSM-5	5	100	0
HMOR	68	92	8

A Tabela 2 mostra a distribuição dos produtos da reação entre glicerol e etanol a 180 °C com diferentes catalisadores ácidos, após quatro horas de reação. A zeólita HBETA mostrou altos valores de seletividade para os di-éteres do glicerol. Os tri-éteres derivados do glicerol não foram observados.

Tabela 2. Distribuição dos produtos da reação entre glicerol e etanol a 180 °C com diferentes catalisadores ácidos, com razão molar metanol/glicerol=6:1, após 4 horas de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade ao mono-éter (%)	Seletividade ao di-éter (%)
HBETA	90	16	84
HUSY	5	100	0
HZSM-5	55	100	0
HMOR	10	90	10

A Tabela 3 mostra a distribuição dos produtos da eterificação do glicerol com isopropanol e terc-butanol, com razão molar álcool/glicerol igual a 6:1, e 180 °C com zeólita HBeta, após quatro horas de reação. Este catalisador foi escolhido por ter apresentado os melhores resultados de conversão e seletividade aos éteres do glicerol nas reações anteriores. Utilizando isopropanol, os valores de seletividade foram mais altos para os di-éteres do glicerol, em torno de 62%, contra 38% de mono-éteres. Os resultados de conversão encontraram-se em torno de 60%. Já com a utilização do terc-butanol a seletividade foi 100% para os mono-éteres do glicerol. É possível que para o terc-

butanol não haja espaço suficiente nos poros da zeólita para uma segunda terc-butilação, explicando o resultado de seletividade.

Tabela 3. Distribuição dos produtos da reação entre glicerol, isopropanol e terc-butanol a 180 °C com HBETA, com razão molar metanol/glicerol=6:1, após 4 horas de reação.

Álcool	Conversão (%)	Seletividade ao mono-éter (%)	Seletividade ao di-éter (%)
Isopropanol	60	38	62
Terc-butanol	80	100	0

Na comparação entre as zeólitas HBETA, HMOR, HUSY e HZSM-5 o pior desempenho desta última é devido ao seu tamanho dos poros, que não permite a formação de estado de transição volumoso ou mesmo a difusão de produtos ramificados. Para a HUSY há a hipótese de que a água formada permanece nos poros, enfraquecendo os sítios ácidos. Já HBETA e HMOR têm canais ou poros espaçosos e possuem razão Si/Al alta. No caso da HMOR os poros são unidimensionais, o que dificulta a difusão e acesso a todos os sítios ácidos.

Nas reações utilizando zeólita HBETA e metanol observou-se a formação dos produtos mono e dimetilados, apresentando uma seletividade maior para o primeiro. Com o uso de etanol este resultado é invertido. As conversões encontradas foram equivalentes, em torno de 90%. Uma possível explicação é que a concentração de metanol na fase líquida e dentro dos poros é menor, em função da temperatura reacional utilizada. Assim, a formação de produtos di-éteres seria mais dificultada, requerendo, possivelmente, maiores tempos de reação.

Nas reações utilizando zeólita HMOR e metanol observou-se a formação majoritária do mono-éter em relação ao di-éter, com conversão em torno de 70%. Com uso de etanol a conversão teve uma queda ficando em torno de 10%, prevalecendo o mono-éter como majoritário. É possível que os canais unidimensionais da HMOR estejam desempenhando papel primordial para explicar a menor conversão do glicerol na reação com etanol. Os éteres etílicos do glicerol são mais volumosos e devem difundir mais lentamente dentro dos poros que os éteres metílicos do glicerol.

Os produtos di-éteres do glicerol não foram observados com a utilização das zeólitas HZSM-5 e HUSY. No caso da primeira zeólita isto pode estar associado às propriedades de seletividade de forma, que prejudica a formação de estados de transição mais volumosos. Desta forma, a estrutura dos poros da zeólita HZSM-5 pode não acomodar o estado de transição para a segunda e terceira eterificação do glicerol. De fato a conversão do glicerol nesta zeólita também é pequena, evidenciando sua baixa atividade catalítica nesta reação.

A reação de eterificação do glicerol com alcoóis, além dos éteres forma água, o que prejudica a seletividade e conversão com alguns catalisadores, pois esta água pode interagir com os sítios ácidos catalíticos e, conseqüentemente, enfraquecê-los.

A zeólita HUSY possui menor SAR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e é considerada uma zeólita hidrofílica. Por isso os resultados com este catalisador não foram satisfatórios. É possível que a água formada interaja fortemente com os sítios ácidos, diminuindo sua força. Isto se reflete na baixa conversão e alta seletividade ao produto mono-éter, já que a água liberada tende a ficar retida no interior dos poros.

Embora a HMOR exiba o maior diâmetro de poro, sua atividade catalítica não foi a melhor. Em comparação, a zeólita HBETA apresentou maior conversão e seletividade ao di-éter. Esta diferença de comportamento pode estar associada à maior hidrofobicidade desta zeólita, devido a uma maior razão Si/Al. Isto aumenta a hidrofobicidade do interior dos poros da zeólita e pode preservar mais os sítios ácidos. Como o interior dos poros é rico em silício, a água no meio reacional não difunde para dentro dos poros e aquela formada durante a reação tende a difundir para fora dos canais, preservando a acidez (12).

Foram realizadas ainda reações com glicerina e os alcoóis sem a presença de catalisadores. Porém não houve formação de produtos éteres da glicerina, indicando que as reações necessitam de catalisadores ácidos para ocorrerem.

Conclusões

A eterificação do glicerol com alcoóis foi realizada com boa conversão sobre catalisadores heterogêneos. A zeólita HBETA apresentou o melhor desempenho de conversão e maior seletividade para o produto di-éter. As zeólitas HZSM-5 e HUSY apresentaram desempenho inferior dentre os catalisadores testados, formando apenas o produto mono-éter.

Os éteres do glicerol podem ser utilizados como potenciais aditivos em combustíveis, sendo melhoradores de lubricidade e de índice de cetano do óleo diesel e biodiesel e melhoradores das propriedades de fluidez do biodiesel. Os triéteres não foram identificados nas condições utilizadas.

Desta forma, as reações de eterificação do glicerol surgem como uma alternativa para descobertas de novos produtos a partir da glicerina. Os resultados obtidos permitiram concluir que a metodologia empregada apresenta-se como uma opção viável, agregando valor ao excedente de glicerina que está sendo produzida juntamente com o biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ, FINEP e INCT de Energia e Ambiente pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Ancillotti, F.; Fattore, V. *Fuel Proc. Techonol.*, **1998**, v. 57, p. 163-194.
2. Chalmers, W.; Wood, A.C.; Shaw, A.J.; Majnarich, J.J *US Patent* 3294639, **1966**.
3. Marchionna, M.; Patrini, R.; Sanfilippo, D.; Paggini, A.; Giavazzi, F.; Pellegrini, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, v. 136, p. 489.
4. Karinen, R.S., Krause. A.O.I. *Appl. Catal. A*, **2006**, v. 306, p. 128-133.
5. Barrault, J. et al. *Green Chem.*, **2008**, v. 10, p. 164-167.
6. Luque, R.; Budarin, V.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Appl. Catal. B*, **2008**, v. 82, p.157-162.
7. Mota, C. J. A. *Periódico Tchê Química*, **2006** v. 3, n. 6.
8. Mota, C. J. A; Lachter, E. R.; Silva, C. R. B.; Gonçalves, V. L. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009** v. 20, p. 201-204.
9. Jamróz, M. E.; Jarosz, M.; Jamroz, M. H.; Tecza, W.; Bednarek, E. *Spect. Part A*, **2007**, v. 67, p. 980-988.

10. Luna, F. J.; Ulf, S. *Quím. Nova*, **2001**, v. 24, n. 6, p. 885-892.
11. . Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A., *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 673-677.
12. Mota, C. J. A; Gonçalves, V. L. C; .Silva, C. X. A. *Green Chem.*, **2009**, v. 11, p. 38-4.