

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

**Valorização da Glicerina Oriunda do Biodiesel em 1,2-Propanodiol e Etileno Glicol**

## AUTORES:

R.ARAÚJO MELO, J. E. BRAINER NETO<sup>1</sup>, BRUNO SANTOS, N. M. de LIMA FILHO, CÉSAR A. M. ABREU

<sup>1</sup>e-mail: netoqmc@yahoo.com.br

<sup>2</sup>e-mail: med@ufpe.br

## INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a 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.*

## VALORIZAÇÃO DA GLICERINA ORIUNDA DO BIODIESEL EM 1,2-PROPANODIOL E ETILENO GLICOL

### Abstract

The Glycerol, product of the production of biodiesel can be chemical transformed to produce products more expensive. This work studied the possibility of the hydrogenolysis of glycerol by using of catalysts built with noble metal as much as researched the effect of the application of other metal non-noble in the structure of the catalysts of Ruthenium with the objective of get more selectivity, conversion and yield, with the selection of the processes on ethylene glycol and 1,2-propanediol. Too, studied the influence of the operation variables for example, temperature, pressure and reaction environment in the course of reaction as much as reached the support influence. Concluded that the glycerol hydrogenolysis is technically viable to make 1,2-propanediol, ethylene glycol and methane with the use of catalysts of Ru3%Ca5%/C and Ru4%/C.

### 1. Introdução

A necessidade da substituição de combustíveis oriundos do petróleo por outros de fontes renováveis motivou o governo federal a incentivar a produção dos bicombustíveis. No caso do biodiesel, a iniciativa ocorreu através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, em que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Com a implantação do B5 (5% de biodiesel no diesel oriundo do petróleo) estima-se uma produção de 250 mil toneladas de glicerina por ano. Portanto é de crucial relevância desenvolver um processo no qual utilize esse subproduto e converta-o em produtos de maior valor agregado, tornando o processo global de produção de biodiesel mais viável.

Dentre as diferentes rotas de transformações da glicerina, a produção de glicóis por conversão da glicerina via reação de hidrogenólise se apresenta como uma opção de processamento para sua valorização (MARIS *et al*; 2007). Foram propostos por MIYAZAWA *et al*. (2006) e MARIS *et al*. (2008) modelos fenomenológicos para representar seus resultados experimentais, segundo processos utilizando catalisadores contendo rutênio e platina, visando a obtenção de dióis (1,2-Propanodiol, 1,3-Propanodiol e Etileno Glicol) e metano.

Neste trabalho, manteve-se como objetivo o desenvolvimento do processamento do glicerol por via hidrogenólica. Foram introduzidas modificações no sistema catalítico, com a impregnação dos cátions promotores e alteração do suporte dos mesmos com o objetivo de promover a hidrogenólise do Glicerol (glicerina purificada) e obter seletividades em 1,2-Propanodiol e Etileno Glicol.

### 2. Metodologia

## 2.1 Preparação do Catalisador

O método utilizado consiste na impregnação úmida, que consiste na solubilização do sal precursor em água e sua posterior agitação em contato com o suporte catalítico por um período de 48h. Em uma segunda etapa, a suspensão é secada em uma chapa a 100°C para a eliminação da grande quantidade de água e posteriormente enviada a uma estufa, durante 24h, para a final desumidificação do material. Com o material devidamente seco, processa-se uma terceira etapa, a calcinação. Tratando-se de um catalisador bimetálico (Ru-Ca/suporte) o cálcio ( $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) é primeiramente calcinado no forno a 500°C e, após a impregnação do rutênio, o sistema é então reduzido. Na Tabela 1 estão listados os catalisadores formulados na presente pesquisa.

Tabela 1 – Catalisadores preparados.

| <i>Catalisador</i>              | <i>Sal Precursor</i>                                                                      |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ru2%/C</b>                   | $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                                 |
| <b>Ru4%/C</b>                   | $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                                 |
| <b>Ru4%/TiO<sub>2</sub></b>     | $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                                                 |
| <b>Ru3%Ca5%/SiO<sub>2</sub></b> | $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| <b>Ru3%Ca5%/C</b>               | $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |

## 2.2. Avaliação Reacional

Os experimentos de hidrogenólise do Glicerol foram realizados num reator tipo PARR 3543, operando em sistema trifásico de leito de lama, processando-se soluções aquosas ou alcalinas de Glicerol, com concentração inicial 100g/L e volume da fase líquida de 500mL. O catalisador, mantido em suspensão, foi utilizado com uma massa na faixa de 5g a 15g.

O sistema operou em batelada para as fases sólida e líquida e semi-contínuo para a fase gasosa. A pressão e temperatura de reação foram mantidas constantes durante a reação. A Figura 1 apresenta o esquema experimental do reator de leito de lama utilizado nos experimentos.

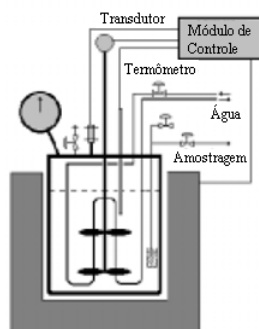


Figura 1 – Esquema experimental do reator PARR utilizado.

Os experimentos de avaliação dos catalisadores para a hidrogenólise do Glicerol objetivaram identificar a viabilidade da conversão em outros polióis, tendo em vista a otimização do processo em termos de seletividade em 1,2-Propanodiol e Etileno Glicol.

### 2.3. Metodologia de Análise

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração. O método cromatográfico utilizou uma coluna AMINEX HPX 87H, tendo-se uma solução de 0,01M de  $H_2SO_4$  degaseificada como fase móvel, com vazão de 0,6mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a  $50^\circ C \pm 1^\circ C$ . Foram identificados e quantificados o reagente modelo (Glicerol) e os produtos provenientes das reações de hidrogenólise do Glicerol (Etileno Glicol e 1,2-propanodiol). Para a determinação da concentração em g/L dos reagentes e produtos aplicou-se o método de padronização externa.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Avaliação dos Catalisadores com a hidrogenólise do Glicerol e influência do Suporte

Os catalisadores foram preparados e o processamento do glicerol via hidrogenólise foi obtido utilizando-se os mesmos. Os resultados em termos da concentração do Glicerol e dos produtos em função do tempo de operação foram obtidos para os diferentes catalisadores nas mesmas condições de temperatura e pressão, tabela 2.

Tabela 2 - Concentração dos produtos e reagente após 4 h de reação. Condições: T =  $210^\circ C$ , P = 70bar, 500rpm, pH7.

| <b>Produtos (g/L)</b>  | <b>Ru3%Ca5%/C</b> | <b>Ru3%Ca5%/SiO2</b> | <b>Ru4%/TiO2</b> | <b>Ru4%/C</b> |
|------------------------|-------------------|----------------------|------------------|---------------|
| <b>Etileno Glicol</b>  | 8,9               | 4,0                  | 6,4              | 4,9           |
| <b>1,2-Propanodiol</b> | 5,6               | 13,7                 | 3,8              | 3,2           |
| <b>Metano</b>          | 2,3               | 1,0                  | 1,6              | 1,3           |
| <b>Água</b>            | 3,8               | 4,0                  | 2,7              | 2,2           |
| <b>Glicerol</b>        | 42,0              | 26,7                 | 34,4             | 19,6          |
| <b>Total</b>           | 62,6              | 49,4                 | 48,9             | 31,2          |

Observa-se que o catalisador suportado em carvão ativado é o detentor da maior atividade. Características de maiores áreas superficiais do carvão podem explicar como primeira indicação a mais alta adsorção que o carvão pode promover para compostos orgânicos em relação à sílica e ao dióxido de titânio. Como o carvão é extremamente hidrofóbico, atua adicionalmente impedindo que as moléculas de água se aglomerem próxima aos sítios ativos, mantendo-os livres da água para as interações das moléculas de Glicerol e hidrogênio, e conseqüentemente promovendo a reação dos mesmos. Por outro lado, segundo MIYAZAWA *et al.* (2006), o alto poder de adsorção do carvão pelos

compostos orgânicos, pode promover várias reações consecutivas de hidrogenólise produzindo produtos mais leves, como Metano e dióxido de carbono.

Os balanços com base na concentração inicial do Glicerol em 100g/L, são inferiores a essa quantidade nas operações com os quatro catalisadores evidenciando a formação de produtos leves como Metano e dióxido de carbono, evidenciada por cromatografia gasosa e pH baixo. Desta forma confirma-se o proposto por MOHANPRASAD *et. al* (2005) indicando evitar-se a condução de reações de hidrogenólise para a obtenção de Etileno Glicol e 1,2-Propanodiol em temperaturas superiores a 200°C com catalisadores suportados em carvão. Operando-se em níveis de temperatura inferiores a 200°C, buscou-se observar a redução dos efeitos adicionais de degradação. Na Tabela 3 mostram-se resultados para a hidrogenólise com os catalisadores de Ru4%/C, Ru3%Ca5%/C e Ru3%Ca5%/SiO<sub>2</sub> porém em temperatura de 180°C.

Tabela 3 - Concentração dos produtos e reagente após 4 h de reação. Condições: T = 180°C, P = 70bar, 500rpm, pH7.

| <b>Produtos (g/L)</b>  | <b>Ru3%Ca5%/C</b> | <b>Ru3%Ca5%/SiO<sub>2</sub></b> | <b>Ru4%/C</b> |
|------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------|
| <b>Etileno Glicol</b>  | <b>10,9</b>       | <b>5,2</b>                      | <b>7</b>      |
| <b>1,2-Propanodiol</b> | <b>5,3</b>        | <b>4,9</b>                      | <b>6</b>      |
| <b>Metano</b>          | <b>2,8</b>        | <b>1,3</b>                      | <b>1,8</b>    |
| <b>Água</b>            | <b>4,1</b>        | <b>2,7</b>                      | <b>3,3</b>    |
| <b>Glicerol</b>        | <b>56,6</b>       | <b>71,8</b>                     | <b>24,9</b>   |
| <b>Total</b>           | <b>79,7</b>       | <b>85,9</b>                     | <b>43</b>     |

Dos resultados é possível indicar conclusões para o processamento das reações de hidrogenólise do Glicerol quando se deseja uma maior produção dos dióis. Deve-se conduzir as operações em temperaturas baixas (aproximadamente 180°C) utilizando o suporte de carvão ativado. Na produção de 1,2–propanodiol, os catalisadores suportados com dióxido de titânio e carvão ativado obtiveram atividade similar apresentando menores produções que aquele suportado em sílica, quando a temperatura é aumentada. No caso do Etileno Glicol, os catalisadores suportados em carvão apresentaram maiores produções que os demais. Sendo assim, devem ser utilizados catalisadores suportados em carvão ativado quando se deseja promover a hidrogenólise do Glicerol com o rompimento da ligação C-C e catalisadores baseados em sílica quando se deseja processar hidrogenólise com rompimento da ligação C-O em meio aquoso.

### 3.2 Influência da Temperatura

Sobre o catalisador Ru3%Ca5%/C, selecionado para a condução do processo, buscou-se evidenciar o efeito da temperatura. Ela exerce uma influência sobre a evolução do processo, particularmente em níveis mais elevados (maior que 200°C) formando produtos leves como Metano. Porém, não se observa grande influência na produção adicional dos produtos mais pesados como o

Etileno Glicol e o 1,2-Propanodiol. A influência da temperatura está representada na tabela 4 para as operações com o catalisador de Ru3%Ca5%/C.

Tabela 4 – Concentração final dos produtos de hidrogenólise catalisada por Ru3%Ca5%/C, nas condições: t=4h, P=70bar, M<sub>cat</sub>=10g, pH7

| Temperatura(°C) | Glicerol (g/L) | 1,2 -Propanodiol (g/L) | Etileno Glicol (g/L) | Metano (g/L) |
|-----------------|----------------|------------------------|----------------------|--------------|
| 160             | 82,3           | 3,18                   | 5,62                 | 6,5          |
| 180             | 56,6           | 5,32                   | 10,90                | 25,17        |
| 210             | 42,0           | 5,58                   | 8,88                 | 43,91        |

Observa-se que apenas na operação conduzida à temperatura de 160°C é que se verificou um declínio substancial na produção de Etileno Glicol. No caso do 1,2-Propanodiol não se observou redução na produção na faixa de temperatura estudada.

### 3.3 Influência da massa do Catalisador

Uma maior quantidade de catalisador no meio de reação promove aumento sobre a velocidade de reação. Porém, um aumento indiscriminado da massa de catalisador pode causar redução da seletividade e do rendimento do processo de hidrogenólise. Em linhas gerais, de acordo com S.Sato *et al* (2008) é esperado um aumento na conversão e uma maior intensificação das quebras das ligações C-C, favorecendo a produção de Etileno Glicol. A Figura 3 mostra a evolução do Glicerol.

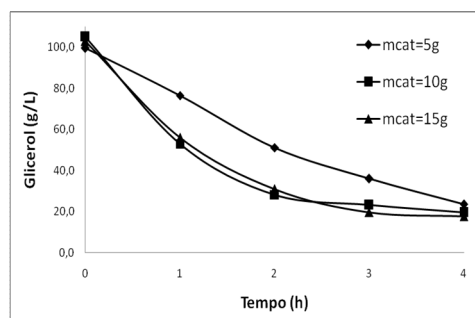


Figura 3 - Concentração do Glicerol em função do tempo. Condições: P = 70bar, 500rpm, pH7 e cat=Ru4%/C T=180°C..

Da Figura anterior pode-se inferir que do ponto de vista de consumo de Glicerol, o aumento de 10g para 15g de catalisador praticamente não fez efeito. Isso se deve ao fato de que a disponibilidade de sítios do catalisador é suficiente para o processo com massa de 10g de catalisador. Porém, o acréscimo de massa de catalisador pode ter modificado o nível da ação sobre as ligações, aumentando as reações de hidrogenólise C-C e reduzindo as hidrogenólise C-O. Nas Figuras 4 e 5 observa-se que o aumento da massa de catalisador causou aumento nas concentrações de Etileno Glicol (quebra C-C) e

operações com massas pequenas de catalisador, favoreceram as hidrogenólises C-O, formando 1,2-Propanodiol.

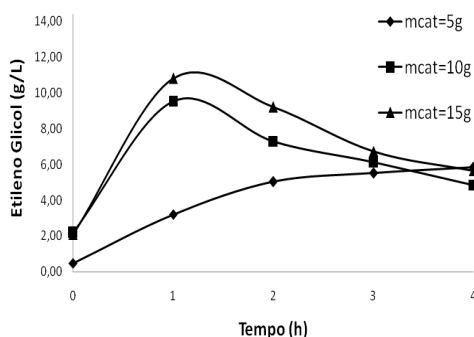


Figura 4 - Concentração do Etileno Glicol em função do tempo. Condições: P = 70bar, 500rpm, meio aquoso e cat=Ru4%/C T=180°C.

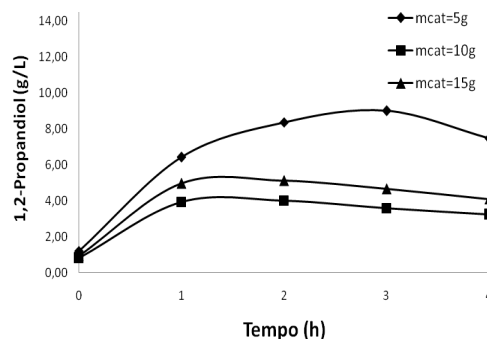


Figura 5 - Concentração do 1,2-Propanodiol em função do tempo. Condições: P = 70bar, 500rpm, pH7, cat=Ru4%/C e T=180°C.

Em síntese, é possível afirmar que a diminuição da razão entre a massa de Glicerol e a massa de catalisador favoreceu a formação de Etileno Glicol, enquanto seu aumento favoreceu a formação do 1,2-Propanodiol.

### 3.4 Influência do meio

Como citado por MIYAZAWA *et al.* (2006) e MARIS *et al.* (2008), o meio tem influência no curso da reação de hidrogenólise do Glicerol. Na Figura 6 observa-se o efeito do NaOH no meio.

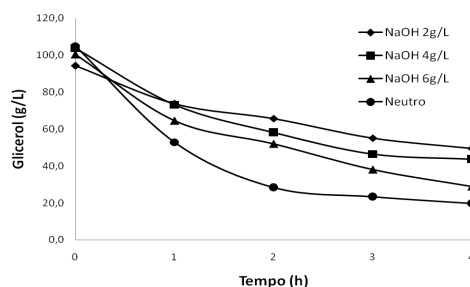


Figura 6 - Concentração do Glicerol em função do tempo. Condições: P = 70bar, 500rpm, pH7 e cat=Ru4%/C T=180°C.

Da evolução da concentração do glicerol observa-se que a maior atividade do meio reacional, o glicerol encontrou-se em meio neutro indicando que esse ambiente é mais favorável a quebra C-C. Neste caso, devem-se esperar maiores produções Etileno Glicol e de Metano em detrimento daquela do 1,2-Propanodiol. Essa informação associada àquela da Figura 7 indicam que para a obtenção de 1,2-Propanodiol, deve-se usar teores de NaOH em torno de 4g/L.

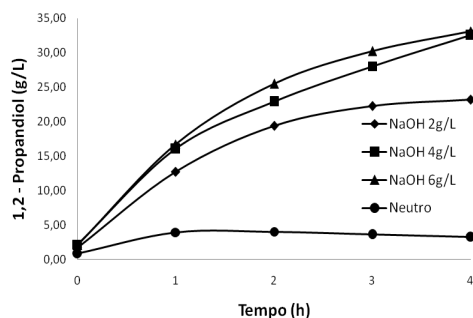


Figura 7 - Concentração do 1,2-Propanodiol em função do tempo. Condições: P = 70bar, 500rpm, cat=Ru4%/C T=180°C.

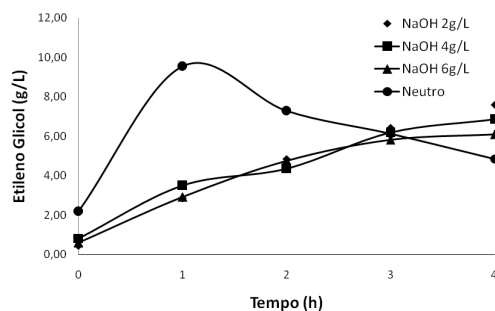


Figura 8 - Concentração do Etileno Glicol em função tempo. Condições: P = 70bar, 500rpm, cat=Ru4%/C e T=180°C.

Para o Etileno Glicol, (Figura 8) observa-se que conseguiram-se teores expressivos desse produto em torno de 1h de reação. Desta forma, para a obtenção deste composto, é recomendável um controle rígido do pH a fim de o manter em níveis neutro o meio e mantendo-se o tempo de operação de 1h, nas condições praticadas.

### 3.6 Processamento da Glicerina Industrial

A glicerina loira (80% de pureza) e outra purificada foram submetidas à testes catalíticos, tomando-se como base os melhores parâmetros encontrados neste trabalho, figuras 9 e 10.

Foram obtidas curvas praticamente paralelas de modo que não foi verificado diferença entre os dois reagentes e o comportamento das duas glicerinas está de acordo com o estudado neste trabalho.

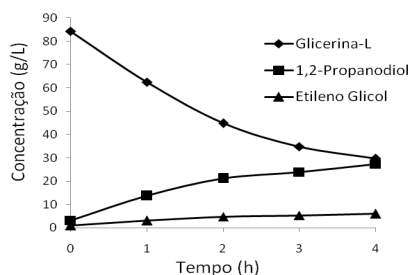


Figura 9 - Reação da glicerina Loira. Condições: P = 70bar, 500rpm, (NaOH=4g/L) e cat=Ru4%/C T=180°C.

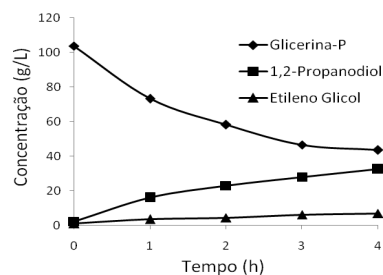


Figura 10 - Reação da glicerina Purificada. Condições: P = 70bar, 500rpm, (NaOH=4g/L) e cat=Ru4%/C T=180°C.

#### 4. Conclusão

A aplicação da metodologia de processos catalíticos, com vistas à transformação de glicerol em meio hidrogenólico conduziu às produções de 1,2-Propanodiol, etileno glicol e Metano como principais produtos. A produção do gás pode ser minimizada pela operação do sistema catalítico em temperaturas inferiores a 210°C. O catalisador com Ru3%Ca5%/C com um menor teor de rutênio e tendo cálcio em sua constituição, suportado em carvão ativado, conduz a maiores formações de 1,2-Propanodiol menores produções de Metano.

Mantendo-se a massa de catalisador até 10g/L os resultados de conversão e rendimento são maximizados, relativamente a valores mais elevados, considerada a concentração inicial de reagente de 100g/L.

Na faixa de 180°C a pH7 sob pressão de 70bar em presença de catalisador de Ru3%Ca5%/C são atingidas conversões de 42% de Glicerol com rendimentos de 53% em Etileno Glicol sendo esta a condição indicada para a produção deste produto. Na faixa de 180°C com NaOH 4g/L sob pressão de 70bar em presença de catalisador de Ru4%/C são atingidas conversões de 57% de Glicerol com rendimentos de 68% em 1,2-Propanodiol.

O Metano é produzido em grande quantidade com quase todos os catalisadores. Porém, com os catalisadores bimetálicos em meio alcalino essa produção foi reduzida. Sendo assim, recomenda-se o catalisador de Ru4%/C em temperaturas superiores a 180°C para a obtenção de elevada produção de Metano.

#### 5. Referência Bibliográfica

MARIS, E. P.; DAVIS, R. J., Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, p. 328-337, 2007.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K., Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin, *Applied Catalysis*, December 2006.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K., Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, March 2006.

MOHANPRASAD, A. D.; PIM-AHN, K.; SUTTERLIN W. R.; GALEN J. S., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis A: General*, p. 225-231, 2005.

S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A: Gen.* 347 (2008) 186–191.