

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Acetilação do cetil de glicerina/acetona (solketal) catalisada por sólidos ácidos

AUTORES:

Thays de Carvalho Martins Leite; Bianca Peres Pinto; Cláudio José de Araújo Mota

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.

Acetilação do cetal de glicerina/acetona (solketal) catalisada por sólidos ácidos

Abstract

In this work was investigated the formation of 2,2-dimethyl, 1,3- dioxalane, 4- acetoxy, through the acetylation of ketal (2,2-dimethyl, 1,3- dioxalane-4-methanol) formed by glycerin with acetic anhydride and acetic acid. Reactions were carried out under reflux, in discontinuous conditions. The kinetics of transformation and selectivity to the products, notably 2,2-dimethyl, 1,3- dioxalane, 4- acetoxy , mono, di and triacetyl esters of glycerin, were determined within 2 hours. The catalysts used were Amberlyst-15, K-10 clay and niobium phosphate. It was not observed the formation of the products in reactions without catalysts. The solketal acetylation with anhydride and acetic acid catalyzed by solid acids methodology was efficient. The reaction showed high conversion and good selectivity for the main product, using short reaction time and low amounts of reagents.

Introdução

Com o aumento do consumo de energia e a busca por fontes alternativas para o futuro ocorre uma dependência do ser humano por energia. O questionamento global sobre os danos gerados ao planeta pelas atividades humanas vem ganhando destaque na mídia. A solução disponível para tentar resolver esses problemas engloba fatores econômicos, científicos e sociais. Uma alternativa interessante seria o uso dos biocombustíveis (1-3).

Um biocombustível promissor é o biodiesel, que é obtido, geralmente, através de um processo de transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos), com metanol ou etanol, usando catálise básica (4). Neste processo ocorre a transformação de triglicerídeos em três moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e liberação de glicerina, segundo a reação mostrada na Figura 1.

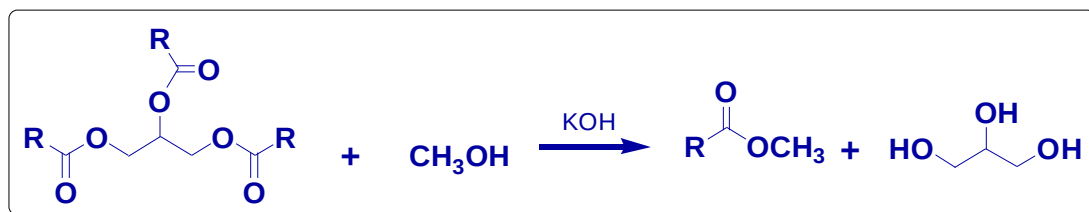


Figura 1: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), determinou que no período de 2005 a 2007 o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa, misturado ao óleo diesel na proporção máxima de 2% de biodiesel para 98% de diesel, formando o chamado B2, que se tornou obrigatório em janeiro de 2008. Com a obrigatoriedade do B5, a partir de 01 de janeiro de 2010, estão sendo produzidas cerca de 300 mil toneladas por ano de glicerina, indicando um excesso muito grande deste composto. Desta maneira, é interessante investigar soluções economicamente viáveis para a transformação desta glicerina em produtos de maior valor agregado.

A glicerina ou glicerol é um triol com três átomos de carbono, que possui alta viscosidade e ponto de ebulição, sendo miscível com substâncias polares e imiscível com substâncias apolares. Sendo assim, a glicerina pura não pode ser utilizada em misturas com combustíveis, como a gasolina ou diesel, necessitando ser funcionalizada a éteres, ésteres ou acetais/cetais.

Os cetais são substâncias obtidas da reação de alcoóis com cetonas, sob ação de catalisadores ácidos. Possuem diversas aplicações destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina (5).

A preparação do cetal de glicerina/acetona (2,2-dimetil-1,3-dioxolana-4-metanol) já foi descrita na literatura (6) e é mostrada na Figura 2.

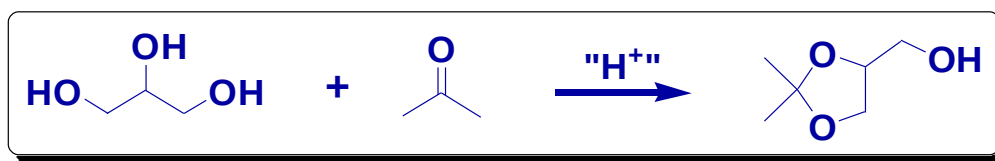


Figura 2: Reação de acetaliação da glicerina com acetona.

Os catalisadores sólidos ácidos estão entre os mais usados na indústria e possuem facilidade de manipulação, simplicidade e versatilidade para serem utilizados no desenvolvimento de um novo processo. São usados extensivamente como catalisadores ou suporte de catalisadores em muitos tipos de reações químicas. Para os estudos sobre novos produtos derivados da glicerina são utilizados alguns catalisadores sólidos ácidos, em especial, resinas de troca iônica, compostos de nióbio e argila.

Este trabalho visa estudar a reação do cetal de glicerol/acetona (solketal) com anidrido e ácido acético na presença de catalisadores ácidos heterogêneos, onde os produtos, os ésteres de cetais, são potenciais aditivos para combustíveis, em especial o biodiesel (7).

Metodologia

Os catalisadores utilizados foram pré-tratados em forno mufla, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até atingir a temperatura desejada. Depois de alcançada a temperatura de pré-tratamento esta foi mantida por 60 minutos. A acidez dos catalisadores foi medida pela adsorção de n-butilamina seguida de análise termogravimétrica, conforme procedimento relatado na literatura (8).

Após o pré-tratamento dos catalisadores adicionou-se 10g de solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolana-4-metanol) e anidrido acético correspondente à razão molar de 1:1, 1:2 e 1:3, além de dioxana como padrão interno. O sistema foi mantido em refluxo, onde alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo determinados, de forma a se acompanhar a cinética da reação. As alíquotas foram analisadas em um espectrômetro de massas quadrupolar, modelo 5973 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV e utilizando o modo Scan. Este equipamento está acoplado a um cromatógrafo modelo 6850 da Agilent.

Repetiu-se o procedimento acima descrito substituindo-se o anidrido por ácido acético, com uma razão molar 1:1.

Resultados e Discussão

Nas reações de acetilação do solketal com anidrido e ácido acético houve a formação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana, 4- acetoxi (Figura 3). Esse produto foi formado com e sem pré-tratamento dos catalisadores. Contudo, com o pré-tratamento térmico do catalisador, de forma a eliminar água e outras impurezas adsorvidas, e uso de anidrido acético, a conversão e a seletividade foram ligeiramente mais elevadas. Não foi verificada a formação do produto desejado sem a utilização de catalisadores ácidos. O produto principal da reação é mostrado na Figura 3. Seu uso está sendo testado em amostras de biodiesel de soja com intuito de obter melhorias em suas propriedades físicas (9).

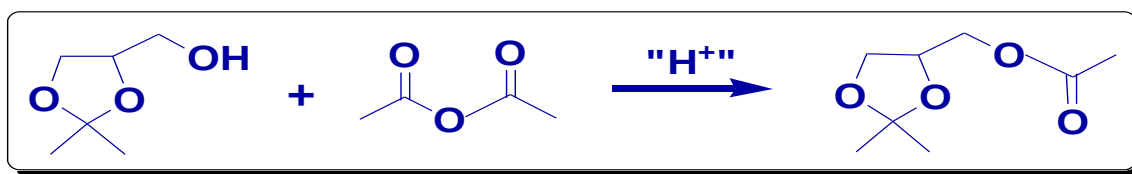


Figura 3: Reação de acetilação de cetal da glicerina.

É interessante notar que a reação fornece bons resultados sem a necessidade de excesso de reagentes, como mostrado na Tabela 1, onde são apresentados os resultados de conversão e seletividade tendo a resina Amberlyst-15, argila K-10 e fosfato de nióbio como catalisadores e utilizando diferentes razões molares de anidrido acético. Os resultados da tabela se referem aos dados de conversão e seletividade após 120 minutos de reação. Após esse tempo, não foram apresentadas diferenças significativas nos resultados.

Tabela 1: Conversão e seletividade em diferentes proporções molares de anidrido acético após 120 minutos de reação, a 60°C.

Catalisadores	Conversão (%)			Seletividade (%)		
	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1
Fosfato de nióbio	88	93	99	91	86	85
Amberlyst- 15	90	100	100	84	89	6
Argila K-10	97	100	100	89	75	73

Houve ainda formação de mono, di e triacetina, em menores proporções. Não é claro ainda o porquê do aparecimento destes compostos, mas é possível que tenham sido formados devido à decomposição do solketal em presença de água no meio reacional, advindo de impurezas dos reagentes ou mesmo dos catalisadores. Recentemente, foi mostrado que a triacetina é formada em alto rendimento pela reação do glicerol com anidrido acético (9). A hidrólise do solketal fornece glicerol, que pode então ser acetilado pelo excesso de anidrido. Vale salientar que a seletividade foi sempre mais baixa quando se utilizou um maior excesso do anidrido, reforçando esta hipótese.

A Figura 4 mostra os resultados de conversão e seletividade para acetilação do solketal com anidrido acético na presença dos catalisadores testados, resina Amberlyst-15, argila K-10 e fosfato de nióbio, para uma razão molar de 1:1. Pode-se notar que a argila K-10 apresentou a maior conversão dentre os catalisadores testados, aproximadamente 97% em cinco minutos de reação.

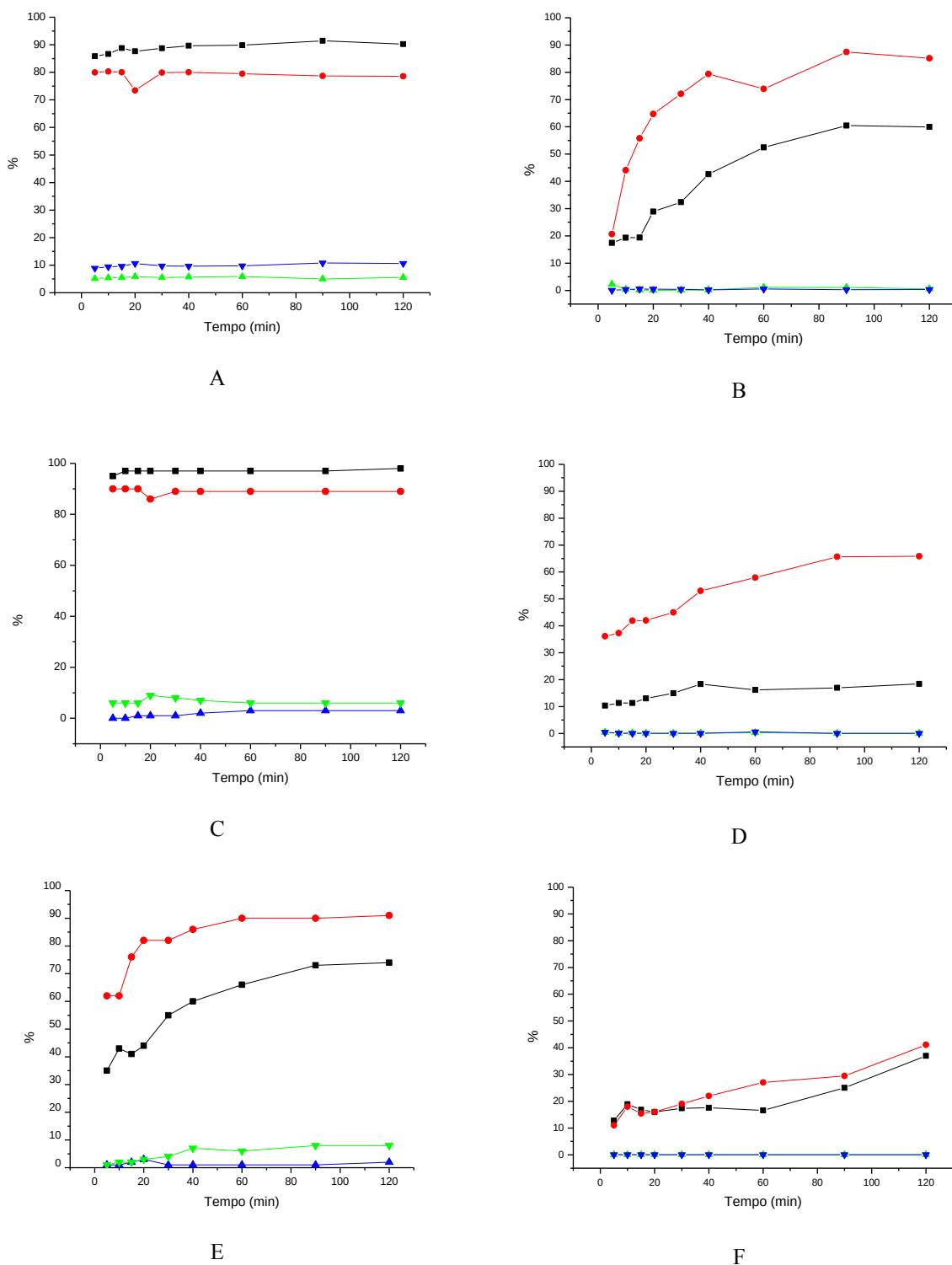


Figura 4: Cinética da acetilação do 2,2-dimetil, 1,3-dioxolana-4-metanol com anidrido acético em proporção molar de 1:1: (A) Resina Amberlyst-15 e anidrido acético, (B) Resina Amberlyst-15 e ácido acético (C) Argila K-10 e anidrido acético, (D) Argila K-10 e ácido acético, (E) Fosfato de nióbio e anidrido acético, (F) Fosfato de nióbio e ácido acético. (■) conversão; (●) seletividade ao 2,2-dimetil,1,3-dioxolana,4-acetóxi; (▼) seletividade a diacetina; (▲) seletividade a triacetina.

As reações com ácido acético foram realizadas com proporção molar 1:1, pois não houve diferença significativa com o uso de excesso de ácido. Observou-se que com ácido acético, a resina

ácida Amberlyst-15 apresentou a maior conversão dentre os catalisadores testados, aproximadamente 60% após 120 minutos de reação, tendo ainda a maior seletividade ao produto desejado, em torno de 85%.

Observa-se que tanto as conversões como as seletividades ao produto utilizando-se o ácido acético são inferiores se comparadas ao anidrido acético. Nas reações com ácido acético, notou-se a influência da água no meio reacional, visto que ela é formada como subproduto e pode desativar os sítios ácidos dos catalisadores, além de deslocar o equilíbrio da reação, resultando em uma menor seletividade. A utilização do anidrido acético preserva a acidez do catalisador. Este fato, juntamente com a alta reatividade do anidrido acético, proporcionou uma elevada conversão e seletividade ao produto desejado.

Conclusões

A acetilação do solketal com anidrido e ácido acético catalisada por sólidos ácidos mostrou-se eficiente, uma vez que se tem como produto principal o 2,2-dimetil, 1,3- dioxolana, 4- acetóxi com conversões e seletividade elevadas, utilizando curto tempo de reação além de proporções molares dos reagentes.

A conversão pode chegar a praticamente 100% em cerca de 10 minutos de reação com o uso da argila K-10 como catalisador e anidrido acético como agente acetilante. Este valor cai para aproximadamente 60% com o uso de ácido acético, que requer ainda um tempo mais longo de reação (120 minutos). O fosfato de nióbio foi menos ativo apresentando menores conversões e seletividades dentre os catalisadores testados tanto com o anidrido acético, como com o ácido acético.

A reação de acetilação de cetais mostrou-se bastante eficiente e possibilitou a formação de potenciais aditivos para serem utilizados no biodiesel.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

1. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; Manual de Biodiesel, Ed. Edgard Blucher: São Paulo, **2006**.
2. Holanda, A.; Biodiesel e Inclusão Social, Câmara dos Deputados Federais: Brasília, **2004**.
3. <http://www.anp.gov.br> (Lei nº 9478, de 06/08/1997)
4. <http://www.anp.gov.br> (Lei nº 11.097 de 13/01/2005).
5. Mota, C. J. A; da Silva C. X. A. e Gonçalves V. L. C. *Green Chem.*, **2009**, 11, 38-41.
6. Corma, A. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1997**, 2, 63-75.
7. Garcia, E.; Laca, M.; Pérez, E.; Garrido, A.; Peinado, J.; *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 4274.
8. Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A., *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 673-677.
9. Silva, L. N.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. *Catal. Commun.*, **2010**, 11, 1036-1039.