

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Desidratação Oxidativa do Glicerol Sob Zeólita Beta Impregnada com Vanádio: Produção de Acroleína e Ácido Acrílico

AUTORES:

Carolina Fernandes de Miranda Pestana (PG) e Claudio José de Araujo Mota (PQ)

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

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.

Desidratação Oxidativa do Glicerol sobre Zeólita Beta Impregnada com Vanádio: Produção de Acroleína e Ácido Acrílico

Abstract

Glycerol dehydration to acrolein over acidic zeolite catalyst and glycerol oxidative dehydration to acrylic acid over vanadium-impregnated zeolite Beta were studied. Catalysts performance was evaluated in these reactions in a continuous flow reactor with fixed bed catalyst and nitrogen or synthetic air as carrier gases at atmospheric pressure and temperatures between 250 and 300°C. The glycerol dehydration produced acrolein as principal product. Other identified products were acetaldehyde and hydroxy-acetone (acetol). Zeolites prepared by impregnation of ammonium metavanadate on zeolite Beta were tested in the glycerol oxidative dehydration. The catalysts were prepared by wet or dry impregnation with different amounts of vanadium. Only catalysts prepared by wet impregnation were able to produce acrylic acid. Besides the dehydration product, acetic acid was also observed, possibly formed by the oxidation of acetaldehyde.

Introdução

O glicerol ou 1,2,3 propanodiol é encontrado, geralmente, combinado com ácidos graxos de ocorrência natural na forma de triglíceros.

A produção atual de glicerol é feita a partir da saponificação de óleos e gorduras com hidróxidos e também pela reação de transesterificação de ésteres com álcool metílico ou etílico, que é o método atual de produção de biodiesel. Nos últimos anos, com a crescente preocupação ecológica e social, os biocombustíveis tem se tornado cada vez mais atraentes e com quantidades produzidas cada vez maiores. Com um aumento da oferta de biodiesel tem-se, também, um aumento significativo da produção de glicerol, que é um co-produto da reação de transesterificação. Para cada 90m³ de biodiesel produzidos, aproximadamente 10m³ de glicerol são gerados (1).

Em 2009, com a utilização do B4, houve uma produção estimada de 260 mil toneladas de glicerina. Para 2010, a estimativa era de uma produção de 325 mil toneladas. Isso gera uma oferta muito maior que a demanda, que gira em torno de 35 a 40 mil toneladas/ano em média no Brasil.

Diversas rotas para o aproveitamento do glicerol excedente podem dar um destino mais nobre a essa matéria prima. Entre os processos de conversão do glicerol estão a esterificação, eterificação, desidratação, oxidação, acetalização, transformações em dióis e epóxidos, entre outras.

A desidratação do glicerol tem como produto principal a acroleína (Figura 1), que é um importante e versátil intermediário químico na produção de ácido acrílico. A obtenção da acroleína pela desidratação ácida do glicerol representa uma alternativa sustentável e de baixo custo ao processo catalítico petroquímico baseado na oxidação do propeno a base de óxidos mistos de bismuto e molibdênio (2).

A reação de desidratação do glicerol em acroleína é geralmente acompanhada de reações secundárias com formação de subprodutos como hidroxí-acetona (acetol), propanaldeído, acetaldeído, formaldeído, acetona, e produtos da policondensação do glicerol e ésteres cíclicos do glicerol.

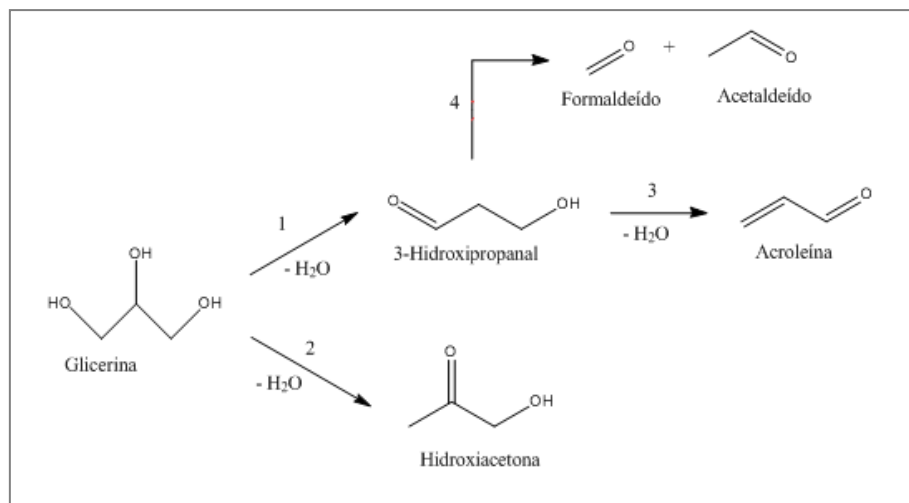


Figura1: Rota de desidratação da glicerina.

A oxidação da acroleína forma ácido acrílico, que é usado, principalmente, para a produção de ésteres acrílicos e polímeros superabsorventes. Outras aplicações do ácido acrílico são na produção de detergentes, agente para tratamento de água, tintas, adesivos, entre outros. Ele também pode ser utilizado na produção de acrilonitrila, que é empregada como fibra sintética e em painéis e interiores de automóveis.

A produção de ácido acrílico é, industrialmente, feita através de um processo em duas etapas a partir da oxidação propeno tendo a acroleína como intermediário. (Figura 2)

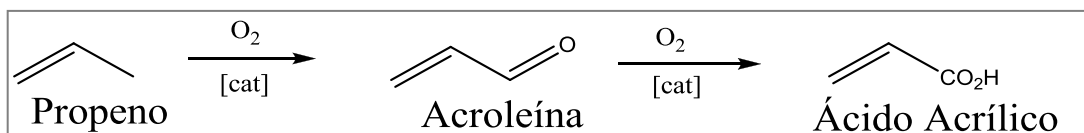


Figura 2: Reação de oxidação do propeno a ácido acrílico, tendo acroleína como intermediário.

É relatada na literatura a conversão de acroleína a ácido acrílico usando como catalisador óxido misto de vanádio e molibdênio (3). Um sistema eficiente para a produção de ácido acrílico envolve óxidos de Mo-V, Mo-Co, V-Sb e heteropoliácidos (4).

A conversão do glicerol a ácido acrílico é relatada na literatura via duas etapas: Inicialmente ocorre a desidratação da glicerina em acroleína, que posteriormente é oxidada a ácido acrílico, pelo processo tradicional (5).

Zeólitas microporosas cristalinas contendo metais de transição são uma importante classe de catalisadores com notáveis propriedades catalíticas para oxidação seletiva de várias moléculas orgânicas (6).

Zeólitas contendo vanádio têm atraído atenção pelas suas características ácida e redox, assim como também por suas interessantes propriedades como catalisador. Isto abre a possibilidade de novas aplicações, especialmente quando o vanádio é homogeneamente disperso no suporte sólido (7)

Este trabalho tem como objetivo principal a transformação química do glicerol em produtos de maior valor agregado, que possam ser utilizados na cadeia de produção de plásticos e outros produtos. Mais especificamente a proposta é converter o glicerol (1,2,3 propanotriol) em acroleína (propenal) e ácido acrílico (ácido propenóico) desidratação oxidativa (Figura 3), sob catalisadores zeolíticos bifuncionais impregnados com vanádio.

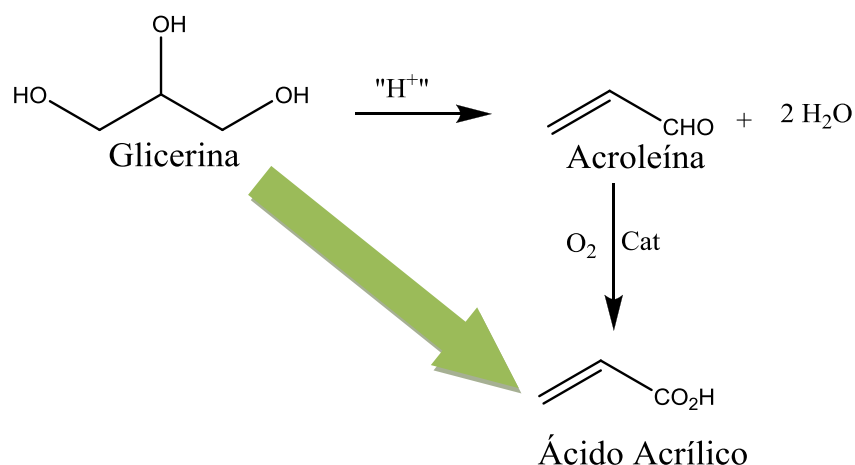


Figura 3: Rota de desidratação-oxidativa do glicerol a ácido acrílico.

Metodologia

Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores bifuncionais foram preparados pelas técnicas de impregnação úmida, impregnação seca e mistura física de compostos de vanádio com a zeólita Beta.

Na impregnação úmida uma massa calculada do metavanadato de amônio foi dissolvida em água deionizada e a esta solução foi adicionada uma quantidade conhecida de zeólita Beta na forma amoniacal (Zeolyst CP 814C). Essa solução ficou sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 24 horas. Após esse período a água foi evaporada em rotaevaporador sob pressão reduzida até completa secagem. O catalisador preparado foi então calcinado em mufla a 550°C por 2 horas, sob pressão atmosférica. Os catalisadores preparados por este método serão identificados por i.u..

Na impregnação seca foi feita uma mistura sólida do metavanadato de amônio com a zeólita Beta na forma amoniacal. Essa mistura sólida foi homogeneizada manualmente, sendo calcinada em mufla a 550°C por 2 horas. Os catalisadores preparados por este método serão identificados por i.s..

Para os catalisadores preparados pelo método de mistura física o procedimento consistiu na mistura da massa de óxido de vanádio com zeólita Beta na forma ácida. A mistura foi agitada manualmente até apresentar aspecto homogêneo. Os catalisadores preparados por este método serão identificados por m.f..

Foram feitas análises de Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Textural e Infravermelho de adsorção de piridina.

A análise de fluorescência de raios X consiste em: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X. O objetivo desta técnica é determinar a composição elementar quantitativa da amostra.

A avaliação textural é feita através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-desadsorção (fisissorção) na temperatura de N₂ líquido. Fisissorção é um processo em que as moléculas gasosas interagem com superfícies sólidas sem compartilhamento ou troca de elétrons. O processo baseia-se fundamentalmente em interações de Van der Waals. É um processo reversível, exotérmico e com baixo calor de adsorção. Os gases entram em contato com um sólido adsorvente e em função da superfície apresentam um desbalanceamento de forças moleculares. As moléculas de gás adsorvidas atraem novas moléculas, formando multicamadas de gás adsorvido na superfície adsorvente.

Após pesagem, as amostras foram secas a 300°C por 2 horas sob vácuo. Em seguida, foram novamente pesadas e é iniciada a análise, obtendo-se isotermas de adsorção de N₂ a -196°C, com diferentes pressões parciais de N₂. A partir desses resultados foi possível determinar a área específica pelo método BET.

A acidez dos catalisadores foi medida monitorando, por espectroscopia vibracional no infravermelho, a piridina adsorvida nos sítios ácidos. Os materiais foram analisados sob a forma de pastilhas autossuportadas em uma célula especial. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 200°C por 2 horas. Após o pré-tratamento, a amostra é resfriada e é feita uma leitura do espectro de fundo (background). A piridina é adsorvida na amostra a temperatura de 150°C por alguns segundos, sendo feita a leitura do espectro a temperatura ambiente. Após a eliminação da piridina fisicamente adsorvida, a 150°C por 30 minutos sob vácuo, é realizada nova varredura do espectro.

Análises preliminares de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) foram feitas, por um grupo colaborador, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com a intenção de verificar se o metal foi impregnado na superfície externa ou no interior dos poros da zeólita.

Testes Catalíticos

Todas as reações foram realizadas em uma unidade de fluxo contínuo acoplada a um cromatógrafo a gás da marca Thermo, modelo Trace GC Ultra com detector de ionização de chama para análise em linha dos produtos da reação, utilizando uma coluna capilar polar.

Utilizou-se um reator de vidro em forma de tubo em U com haste lateral para introdução de reagente líquido. Cerca de 100mg do catalisador, já calcinado, foi pré-tratado sob fluxo de N₂ (40 mL/min) a 300°C por 30 minutos. Em seguida, o reator foi colocado na temperatura de reação e deu-se início a introdução do glicerol pela haste lateral, com o auxílio de uma bomba seringa, com vazão de 0,12 mL/h. As análises do efluente do reator foram realizadas por cromatografia em fase gasosa, utilizando uma válvula pneumática de amostragem de seis vias. Nas reações de desidratação oxidativa foi utilizado ar sintético como gás de arraste na unidade durante a introdução da glicerina e nas de desidratação, nitrogênio. O corpo da unidade foi mantido a 230°C para evitar a condensação de produtos antes da amostragem.

As reações de desidratação e desidratação oxidativa foram feitas em uma faixa de temperatura entre 250 e 300°C, monitorando a conversão de glicerina e a seletividade dos produtos de interesse.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

A tabela 1 mostra os resultados de caracterização dos catalisadores preparados. A impregnação do metal acarreta uma diminuição na área superficial específica e uma leve diminuição

no SAR (razão sílica/alumina) da zeólita. Entretanto, não se observou nenhuma mudança significativa na acidez do catalisador que foram medidas por infravermelho com adsorção de piridina (Figura 4).

Tabela 1. Resultado das Caracterizações dos Catalisadores.

	FRX - Elementos (%)				Área (m ² /g)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SAR	V	
5%V/Beta _{i.u.}	3,0	88,2	50,7	5,0	310
10%V/Beta _{i.u.}	2,9	78,5	46,7	10,4	268
5%V/Beta _{i.s.}	3,0	90,5	52,0	5,5	387
5%V/Beta _{m.f.}	2,0	86,2	51,3	6,1	359
HBeta	3,1	86,8	53,8	-	430

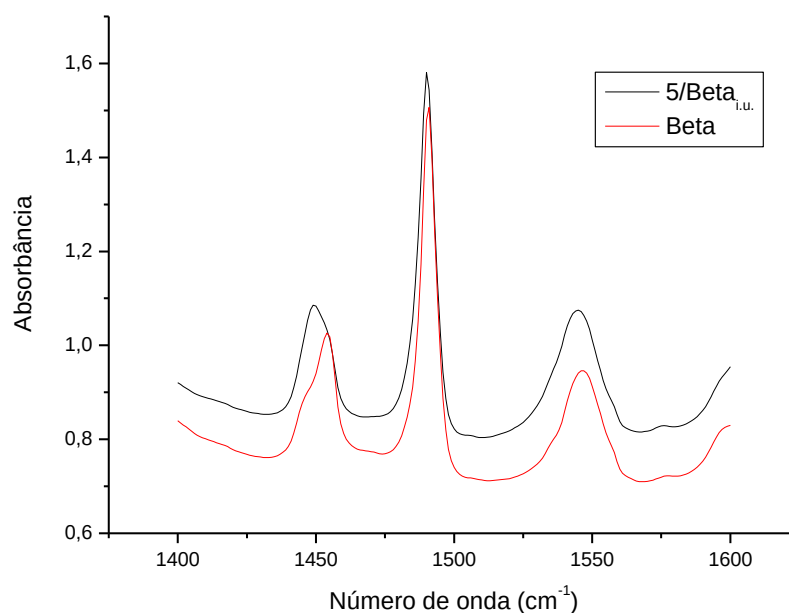


Figura 4: Espectro Vibracional no Infravermelho de Piridina da zeólita Beta ácida e da zeólita beta impregnada com 5% de vanádio por impregnação úmida, mostrando os picos referentes á acidez de Bonsted (B) e Lewis (L)

Testes Catalíticos

Para confirmar que a acroleína é o produto principal da reação de desidratação do glicerol sob catalisadores ácidos, foi feita a reação com a zeólita Beta na forma ácida, sem a impregnação do metal. Esse catalisador foi obtido através da calcinação da zeólita Beta comercial na forma amoniacal a 550 °C por 2 horas em mufla a pressão ambiente. A figura 5 mostra os dados de conversão e seletividade.

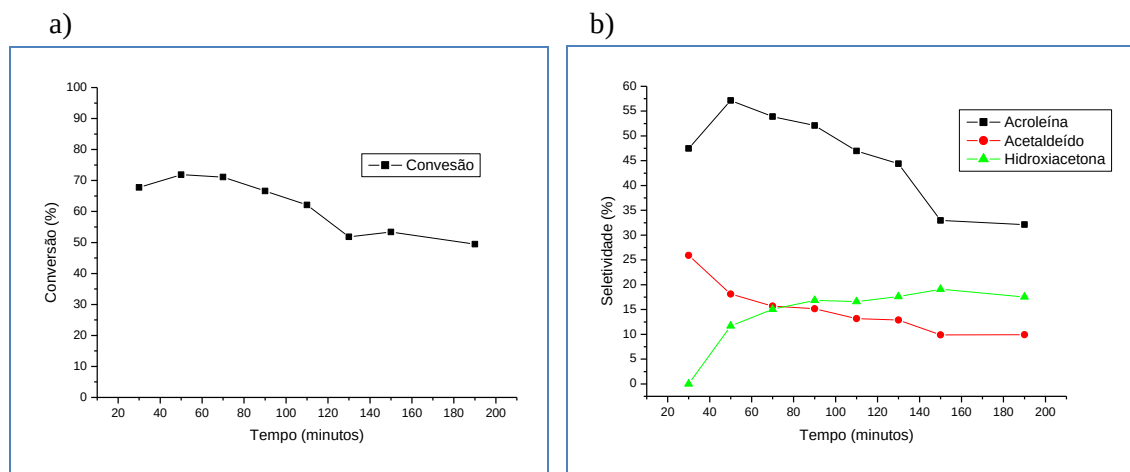


Figura 5: Conversão do glicerol (a) e seletividade aos produtos (b) na desidratação do glicerol sobre zeólita Beta ácida a 300°C, fluxo de glicerina 0,12 mL/h, fluxo de N₂ 40 mL/min.

A diminuição da conversão e da seletividade a acroleína em função do tempo de corrida mostra que o catalisador sofre desativação, provavelmente pela formação de coque na sua superfície.

As reações de desidratação oxidativa foram feitas com catalisadores preparados por zeólita Beta impregnada com vanádio e os resultados encontram-se na figura 6.

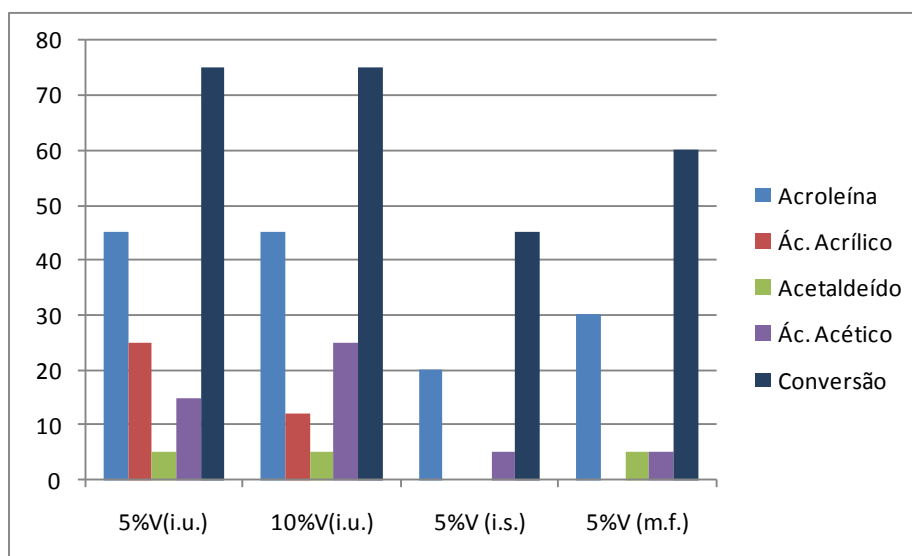


Figura 6: Conversão e seletividade nas reações de desidratação oxidativa do glicerol com catalisadores impregnados com vanádio, a 300°C, fluxo de glicerina 0,12 mL/h, fluxo de Ar sintético 40 mL/min.

Notou-se que o catalisador preparado por impregnação seca e por mistura física levou à formação de produtos mais pesados que o glicerol, com tempos de retenção maiores. Esses produtos são, possivelmente, formados pela oxidação do glicerol. Alguns dos possíveis produtos de oxidação do glicerol são o ácido glicérico, ácido tartônico, ácido mesoxálico e ácido hidro-pirúvico.

Os dados apresentados mostram que somente os catalisadores preparados por impregnação úmida foram capazes de produzir ácido acrílico. Uma possível explicação é a maior facilidade de

dispersão do metal nos poros da zeólita, pois a água pode facilitar a entrada do metal nos poros. De fato, dados preliminares de análise por XPS revelaram uma melhor dispersão do vanádio nos catalisadores preparados por impregnação úmida. Já nos catalisadores preparados por impregnação seca houve uma maior concentração do vanádio na parte mais externa do cristalito. Isto explicaria os dados de teste catalítico, pois a presença do vanádio na parte mais externa promoveria a oxidação do glicerol, frustrando a formação do ácido acrílico. Este produto tem que ser formado pela desidratação inicial do glicerol a acroleína, seguida de oxidação. Assim, uma boa dispersão do vanádio é crucial para aumentar a seletividade a ácido acrílico.

Conclusões

Os resultados obtidos nas reações de desidratação do glicerol sobre a zeólita Beta ácida mostraram que a acroleína é o principal produto formado, com seletividade de até 60%. Outros produtos identificados foram o acetaldeído e a hidroxiacetona.

Para as reações de desidratação oxidativa do glicerol foram testadas zeólitas do tipo Beta impregnadas com diferentes teores de vanádio e técnicas de impregnação. Somente os catalisadores preparados via impregnação úmida foram capazes de produzir ácido acrílico, possivelmente devido a uma melhor dispersão do vanádio nos poros da zeólita.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos realizados neste trabalho permitem concluir que é possível a produção de ácido acrílico a partir do glicerol via etapa única utilizando um catalisador bifuncional.

Agradecimentos

PRH/ANP, CNPq, FAPERJ

Referências Bibliográficas

1. V. L. C. Gonçalves; B. P. Pinto; J. C. Silva; C. J. A. Mota; *Catalysis Today*, 2008, v.133-153, 673-677.
2. C. Zhou; J. N. Beltramini; X. Fan; G. Q. Lu; *Chemical Society Review*, 2008, 37, 527-549.
3. G. Y. Popova; T. V. Andrushkevich; I. I. Zakharov; Y. A. Chesalov; *Kinetics and Catalysis*, 2005, 46, 217-226.
4. P. Kampe; L. Gieler; D. Samuelis; J. Kunert; A. Drochner; F. Haab; A. H. Adams; J. Ott; S. Endres; G. Schimanke; T. Buhrmester; M. Martin; H. Fuess; H. Vogel; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9, 3577-3589.
5. J. Tichý; *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157, 363-385.
6. A. Corma; *Chemical Reviews*, 1997, 97, 2373-2419.
7. A. A. Teixeira-Neto; H. O. Pastore; L. Marchese; *Química Nova*, 2009, 32, 463-468. Tamanho: 11 – Fonte: Times New Roman