

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de Cetais da Glicerina: Estudo da Influência de Impurezas

AUTORES:

Carolina Xavier Martins (PG)

Claudio Jose de Araujo Mota (PQ)

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química, 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.

Produção de Cetais da Glicerina: Estudo da Influência de Impurezas

Abstract

The main objective of this work was the study of the ketal production from crude glycerin, formed during the production process of biodiesel. Reactions with a glycerin doped with different impurities were made. These impurities were: methanol, water, acetic acid, sodium chloride and potassium chloride. The doped glycerins were subjected to reactive with acetone. The results obtained in this work show that the production of ketals from crude glycerin is strongly affected by the presence of salts and water in the medium, which might be affecting the catalyst activity.

Introdução

A utilização de fontes renováveis na indústria é de extrema importância para o desenvolvimento sustentável da sociedade atual. Para transformar essas fontes em *commodities* químicos é necessário a aplicação de processos catalíticos “verdes”, que vem mobilizando cientistas do mundo todo. Um exemplo disto são os biocombustíveis e dentre eles destaca-se o biodiesel “Meher (2006)”. Esse combustível renovável é produzido a partir da reação de um óleo ou gordura com um álcool. Essa reação é chamada de transesterificação onde se forma ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerol (Figura 1).

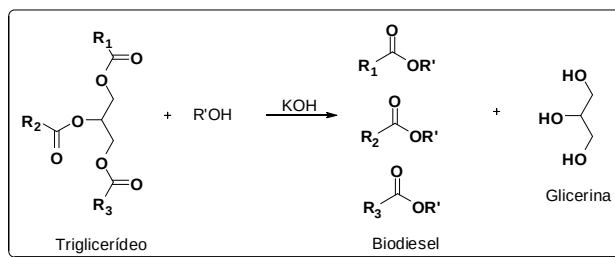


Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de triglicerídeo.

O glicerol produzido como subproduto da fabricação do biodiesel é hoje um dos maiores desafios da indústria de biocombustíveis. Ele é formado em cerca de 10% em peso no processo de transesterificação. Com isso, o glicerol produzido a partir de biodiesel conta com cerca de 1.200 milhões de toneladas em 2012 “Zhou (2008)”. No Brasil, estima-se uma produção anual de cerca de 250 kt, com a introdução do B5, mas esta quantidade irá certamente aumentar nos próximos anos. Dessa forma, é fundamental buscar novas alternativas para o consumo do glicerol produzido a partir do biodiesel, para evitar problemas ambientais associados ao descarte deste produto em rios e outras fontes de água, bem como para agregar valor à cadeia do biodiesel, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel.

O glicerol é considerado uma matéria-prima boa e renovável, dessa forma muitos trabalhos tem surgido na literatura abordando sua transformação em outros produtos “Behr (2008); Jérôme (2008); Pagliaro (2007)”. A hidrogenólise do glicerol “Dasari (2005); Kusunoki (2005); Miyazawa (2006)” é uma importante rota para produzir o propilenoglicol que é usado como aditivo anti-congelamento e na produção de polímeros. A desidratação do glicerol sob catálise ácida gera acroleína que é um importante intermediário na produção de ácido acrílico “Chai (2007); Tsukuda (2007)”. Reforma do glicerol tem sido feita para a produção de hidrogênio e hidrocarbonetos na faixa de gasolina e gasóleo “Simonetti (2007); Soares (2006)”. Além desses estudos focados na produção de *commodities* químicos, eterificação “Gu (2008); da Silva, CRB (2009); Klepacova (2005)”, esterificação “Cho

(2006); Gonçalves (2008); Silva (2010); Luque (2008)” e acetalização / cetalização de glicerol “Climent (2002); Climent (2004); da Silva, CXA (2009); Deusch (2007); Mota (2010)”, também podem ser importantes para a produção de aditivos para combustíveis.

No entanto, a produção econômica de derivados do glicerol, tal como éteres, ésteres e acetais / cetais, está diretamente relacionado com o preço da matéria-prima, a glicerina. Hoje, muitas fábricas ainda usam catalisadores homogêneos, como metóxido de sódio e hidróxido de sódio, no processo de transesterificação do óleo vegetal, produzindo uma fase glicérica com muitas impurezas. Porém, a purificação excessiva da glicerina pode comprometer a viabilidade econômica dos processos de transformação do glicerol. Neste estudo, foi investigado o efeito de algumas impurezas e contaminantes na reação do glicerol com acetona mediante catálise ácida (Figura 2).

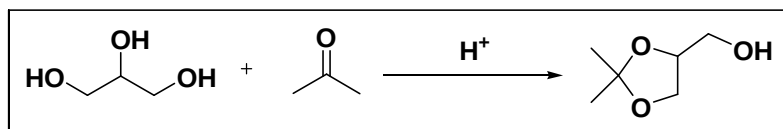


Figura 2. Cetalização do glicerol com acetona sob catálise ácida.

As principais impurezas presentes na fase de glicérica são o metanol (que vem de uma remoção incompleta por destilação), água (provenientes de procedimentos de lavagem) e sais, como cloreto de sódio (formado após a neutralização do catalisador básico com HCl). Praticamente não existem estudos relatando o uso de amostras de glicerina bruta, provenientes de instalações de produção de biodiesel, em transformações químicas. Por isso, serão apresentados resultados obtidos a partir da simulação da glicerina bruta através da dopagem de glicerol puro com diferentes concentrações de alguns contaminantes, na reação de cetalização com acetona, tendo como objetivo simular o seu efeito sobre a conversão. Além disso, foi usado uma amostra de glicerina cedida pela Empresa Granol, para fins de comparação.

Metodologia

Em um balão de fundo redondo pesou-se cerca de 320 mg de resina ácida Amberlyst-15™ (Sigma-Aldrich) ou 1,06 g de zeólita Beta ácida (Zeolyst), em ambos os casos, correspondentes a 1,5 mmol de sítios ácidos. A acidez de ambos os catalisadores foi relatada em outro trabalho “da Silva, CXA (2009)”. O balão foi então transferido para um forno e um catalisador foi ativado por 40 minutos a 120 °C ou 300 °C para Amberlyst™ e Beta zeólita, respectivamente. Após o resfriamento à temperatura ambiente, 5,0 g (54,3 mmol) de glicerol e 8,0 mL (108,6 mmol) de acetona foram adicionados ao frasco contendo o catalisador pré-ativado, juntamente com 0,5 mL de dioxana utilizado como padrão interno. Introduziu-se uma barra de agitação magnética e colocou-se o conteúdo do balão sob agitação e aquecimento controlado numa temperatura de 70-80°C.

O acompanhamento da conversão foi realizado pela remoção de alíquotas em intervalos de tempo regulares, de forma a se acompanhar a cinética da reação durante uma hora. As análises foram realizadas por cromatografia gasosa. Nos experimentos com a presença de uma ou mais impurezas, o procedimento foi o mesmo, exceto pela adição de uma determinada quantidade de impurezas no sistema, no início da reação. O teor das impurezas se refere à quantidade mássica de glicerol no sistema.

O procedimento para a reação com a glicerina bruta, obtida através da Empresa Granol, foi semelhante, exceto para a quantidade de glicerol presente na amostra.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a conversão de glicerol após 60 minutos de reação, em função das impurezas adicionadas, quando Amberlyst-15™ foi utilizado como catalisador. A conversão usando glicerol puro foi de cerca de 95% (entrada 1). A adição de metanol na faixa de 10-100 g kg⁻¹ de glicerol diminui ligeiramente a conversão, que vai para o intervalo de 76 a 78% (entradas 2-4), provavelmente porque o metanol concorre com os sítios ácidos. Entretanto, a água tem um efeito mais drástico sobre a conversão. Com uma quantidade de 100 g kg⁻¹ de glicerol, a conversão diminui para 65% (entrada 6), enquanto que 150 g kg⁻¹ diminui para 39% (entrada 7). A adição de NaCl, 50 ou 150 g kg⁻¹ de glicerol tem efeito semelhante sobre a conversão, que vai a 71% (entradas 8, 9). Portanto, a impureza que mais prejudica a reação do glicerol com acetona, utilizando Amberlyst-15™, é a água, especialmente acima da concentração de 100 g kg⁻¹ de glicerol. Isto é algo esperado, porque a cetalização é reversível e ainda, a força ácida do catalisador pode diminuir com a presença de água no meio.

A combinação de duas ou mais impurezas no meio reacional também é mostrada na tabela 1. A adição simultânea de metanol e água leva a uma conversão de 73% após 60 minutos de reação (entrada 10). Este valor é inferior ao observado apenas quando se tem metanol como impureza, mas é superior ao observado quando se adiciona 100 g de água por kg de glicerol no meio. Por outro lado, a adição conjunta de NaCl e água tem um efeito pior sobre a conversão (entrada 11). A conversão observada de 53% é menor que os valores encontrados para cada contaminante individualmente (NaCl ou água). A mesma tendência foi observada para a reação com as três impurezas (NaCl, água e metanol) juntas no meio reacional, que apresentou uma conversão de 47% (entrada 12).

Tabela 1. Conversão do glicerol após 60 minutos de reação com acetona na presença de impurezas utilizando como catalisador Amberlyst-15™.

Entr.	Glicerol	Metanol (g kg ⁻¹)	Água (g kg ⁻¹)	NaCl (g kg ⁻¹)	Conv. (%)
1	Puro	0	0	0	95
2	Puro + metanol	10	0	0	76
3	Puro + metanol	50	0	0	78
4	Puro + metanol	100	0	0	77
5	Puro + água	0	50	0	79
6	Puro + água	0	100	0	65
7	Puro + água	0	150	0	39
8	Puro + NaCl	0	0	50	71
9	Puro + NaCl	0	0	150	71
10	Puro + metanol + água	10	100	0	73
11	Puro + água + NaCl	0	100	50	53

12	Puro + metanol + água + NaCl	10	100	150	47
----	------------------------------	----	-----	-----	----

A Tabela 2 mostra os resultados de conversão do glicerol com zeólita Beta como catalisador. A tendência geral foi a mesma, com algumas diferenças nos valores absolutos. Por exemplo, a zeólita é mais resistente à contaminação com água. Mesmo com 150 g de água por kg de glicerol no meio, foi possível observar 69% de conversão (entrada 5), bem maior que os 39% encontrado com Amberlyst-15™ como catalisador (tabela 1, entrada 7). A explicação para esse comportamento está associada à natureza hidrofóbica do ambiente de poros das zeólitas, devido à alta razão Si / Al. Sabe-se que as zeólitas ricas em silício são menos propensas a absorver água “Okuhara (2002)” e observou-se um comportamento semelhante na reação do glicerol com formaldeído 37% “da Silva, CXA (2009)”.

Tabela 2. Conversão do glicerol após 60 minutos de reação com acetona na presença de impurezas utilizando como catalisador zeólita H-Beta.

Entr.	Glicerol	Metanol (g kg ⁻¹)	Água (g kg ⁻¹)	NaCl (g kg ⁻¹)	Conv. (%)
1	Puro	0	0	0	90
2	Puro + metanol	10	0	0	80
3	Puro + água	0	50	0	100
4	Puro + água	0	100	0	81
5	Puro + água	0	150	0	69
6	Puro + NaCl	0	0	50	90
7	Puro + NaCl	0	0	150	69
8	Puro + metanol + água	10	100	0	63
9	Puro + água + NaCl	0	100	50	58
10	Puro + metanol + água + NaCl	10	100	150	50

A zeólita foi também mais resistente para a contaminação com NaCl. A adição de 50 g de sal por kg de glicerol, não teve nenhum efeito significativo sobre a conversão (entrada 6), mas com 150 g kg⁻¹ de NaCl a conversão diminuiu para 69% (entrada 7), aproximadamente o mesmo valor encontrado com resina ácida Amberlyst-15™. No entanto, a conversão é afetada pela adição concomitante de água e NaCl, caindo para 58% (entrada 9). A adição de metanol, água e NaCl é ainda mais drástica, a conversão chega apenas a 50% após 60 minutos de reação (entrada 10). O mesmo efeito foi observado com Amberlyst-15™ e pode estar associado com a neutralização dos sítios ácidos pelo sal NaCl. Este resultado pode ser explicado em termos de mobilidade dos cátions de sódio da fase líquida para os poros dos catalisadores para neutralizar os sítios ácidos. A presença de água pode facilitar a difusão dos cátions no interior dos poros, como sugerido na literatura “Lynden-Bell (1996)”, favorecendo o acesso aos sítios ácidos.

Pode-se argumentar que o HCl formado a partir da interação do NaCl com os sítios ácidos do catalisador não catalisam a cetilização de glicerol com acetona. Em um experimento controlado usando HCl concentrado (mesma quantidade de sítios ácidos) observou-se uma conversão de cerca de 20%. Isso indica que o HCl não é um bom catalisador para a reação do glicerol com acetona, provavelmente devido à sua força ácida.

Fez-se uma reação com glicerina bruta obtida pela empresa brasileira Granol que usa óleo de soja como matéria-prima. As análises químicas e reatividade da glicerina estão descritas na tabela 3. As principais impurezas são NaCl e água, quase na mesma quantidade utilizada para a simulação das glicerinas. A conversão observada para a cetalização do glicerol com acetona na presença de resina ácida Amberlyst-15™ foi de 50%, semelhante à observada com este mesmo catalisador na reação do glicerol puro dopado com água, NaCl e metanol (tabela 1, entradas 11 e 12).

Tabela 3: Composição e reatividade da glicerina bruta obtida da Planta Industrial de Biodiesel de Soja¹.

Composição	g kg⁻¹
Glicerol	800
Água	70
Metanol	2
NaCl	128
<i>Conversão depois de 60 minutos²</i>	<i>50%</i>

¹ Obtida da Empresa Granol, Anápolis, Brasil. ² Catalisador utilizado foi a Amberlyst-15™.

Os resultados indicam que a presença de sais dissolvidos na glicerina é um grande inconveniente para a transformação química deste subproduto do biodiesel. Assim, é necessário investir no desenvolvimento de novas tecnologias de transesterificação, tais como a utilização de catalisadores heterogêneos, o que evitaria a dissolução de sais na fase de glicerol. Outra abordagem é a purificação do glicerol. Recentemente, foi relatado que o uso de resinas de troca iônica pode diminuir os íons sódio e cloreto do glicerol “Carmona (2009a); Carmona (2009b)”. Estas tecnologias, embora gerem uma glicerina purificada, vai somar muito custo ao processo, tornando a utilização da glicerina bruta, em transformações químicas, economicamente menos atraentes.

Conclusões

O doping ou adulteração do glicerol puro, com algumas impurezas principais presentes na glicerina proveniente da produção de biodiesel mostrou que a adição concomitante de água e NaCl tem um efeito drástico sobre a conversão. A explicação pode estar associada com a mobilidade dos cátions de sódio em solução nos poros dos catalisadores, o que seria facilitado pela presença de água e resultaria na neutralização dos sítios ácidos. Uma amostra de glicerina bruta obtida de uma planta industrial de produção de biodiesel de soja, com NaCl e água como principais impurezas, deu resultados semelhantes. A Zeólita Beta é significativamente mais resistente à presença de água que a resina Amberlyst-15™.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP, CNPq, FAPERJ e PRH-ANP. Os autores também agradecem a Empresa Granol, Anápolis, Brasil, pelo fornecimento da amostra de glicerina bruta e o Laboratório de Combustíveis do Programa de Engenharia Química da COPPE / UFRJ pela análise química da glicerina bruta.

Referências Bibliográficas

BEHR, A., *et al.* Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chem.** v.10, p.13-30, 2008.

CARMONA M, VALVERDE JR, PEREZ A, WARCHOL J, RODRIGUES JF. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I. **J. Chem. Tech. Biotech.** 2009a;84:738-44.

CARMONA M, LECH A, DE LUCAS A., PEREZ A, RODRIGUES JF. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium and chloride removal Part II. **J. Chem. Tech. Biotech.** 2009b;84:1130-35.

CHAI, S.H. *et al.* Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **J. Catal.** v. 250, p. 342-49, 2007.

CHO GHP, YEONG SK, OOI TL, CHUAH CH. Glycerol esters from the reaction of glycerol with dicarboxylic acid esters. **J. Surf Deter.** 2006;9:147-52.

CLIMENT MJ, VELTY A, CORMA A. Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. **Green Chem.** 2002;4:565-9.

CLIMENT MJ, CORMA A, VELTRY A. Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. **Appl. Catal. A.** 2004;263:155-61.

DA SILVA CRB, GONÇALVES VLC, LACHTER ER, MOTA CJA. Etherification of glycerol with benzyl alcohol catalyzed by solid acids. **J. Braz. Chem. Soc.** 2009;20:201-04.

DA SILVA CXA, GONÇALVES VLC, MOTA CJA. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chem.** 2009;11:38-41.

DASARI MA, *et al.* Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Appl Catal A.** v. 281, p. 225-31, 2005.

DEUSCH J, MARTIN A, LIESKE H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **J. Catal.** 2007;245:428-35.

GONÇALVES VLC, PINTO BP, DA SILVA JC, MOTA CJA. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catal. Today.** 2008;133-135:673-7.

GU Y, AZZOUZI A, POUILLOUX Y, JEROME F, BARRAULT J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. **Green Chem.** 2008;10:164-67.

JÉRÔME, F.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block. **Chem. Sus. Chem.** v.1, p. 586-613, 2008.

KLEPACOVA K, MRAVEC D, BAJUS M. tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. **Appl. Catal. A.** 2005;294:141-7.

KUSUNOKI Y. *et al.* Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. **Catal. Commun.** v.6, p. 645-49, 2005.

LUQUE R, BUDARIN V, CLARK JH, MACQUIRRE DJ. Glycerol Transformation on Polysaccharide Derived Mesoporous Materials. **Appl. Catal. B.** 2008;82:157-62.

LYNDEN-BELL RM; RASIAH JC. Mobility and Solvations of Ions in Channels. **J. Chem. Phys.** 1996;105:9266-80.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel produced by transesterification: a review. **Renew Sustain. Ener. Rev.** v. 10, p. 248-68, 2006.

MIYAZAWA, T. *et al.* Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C plus an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **J. Catal.** 240:213-21, 2006.

MOTA, C.J.A. *et al.* Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal(Solketal) in Gasolines. **Energy Fuels** 2010;24:2733-36.

OKUHARA T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **Chem Rev.** v. 102, p.3641-66, 2002.

PAGLIARO M. *et al.* From glycerol to value-added products. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 46, p. 4434-40, 2007.

SILVA LN, GONÇALVES VLC, MOTA CJA. Catalytic Acetylation of Glycerol with Acetic Anhydride. **Catal Commun** v. 11, p.1036-9, 2010.

SIMONETTI DA, *et al.* Coupling of glycerol processing with Fischer-Tropsch synthesis for production of liquid fuels. **Green Chem.** v.9, p.1073-83, 2007.

SOARES RR, SIMONETTI DA, DUMESIC JA. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. **Angew Chem Int Ed.** v. 45, p.3982-852006.

TSUKUDA E, SATO S, TAKAHASHI R, SODESAWA T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catal. Commun.** v. 8, p. 1349-53, 2007.

ZHOU, C.H., *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.** v. 37, p. 527-49, 2008.