

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0700063-4 A**

(22) Data de Depósito: 19/01/2007
(43) Data de Publicação: 02/09/2008
(RPI 1965)



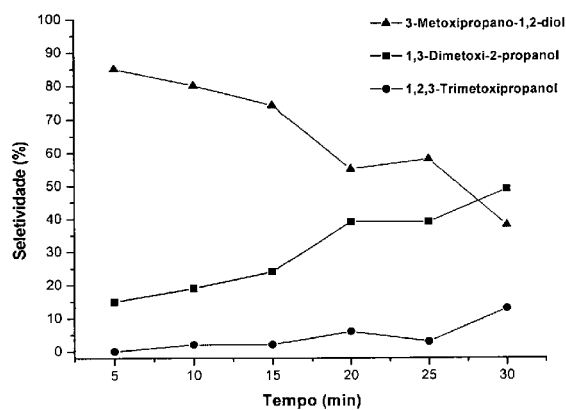
(51) *Int. Cl.:*
C07C 41/09 (2008.04)
C07C 41/50 (2008.04)
C07C 43/13 (2008.04)
C07C 31/22 (2008.04)
C10L 1/02 (2008.04)

(54) Título: **PROCESSOS DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA E ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Claudio José de Araújo Mota, Valter Luis da Conceição Gonçalves

(57) Resumo: PROCESSOS DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA E ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS. A presente invenção descreve um processo de obtenção de éteres da glicerina, em particular o 1,2,3-trimetóxi-propano e o 1,3-dimetóxi-2-propanol, utilizando a glicerina bruta obtida de processos de produção de biodiesel. No presente processo de eterificação, os éteres são produzidos pela reação da glicerina bruta com um agente alquilante, como sulfato de metila. Além disso, os éteres metilados da glicerina descrito na presente invenção têm aplicação como aditivos para combustíveis, em especial para gasolina e querosene.



Relatório Descritivo

PROCESSOS DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA E ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS

5

Campo da Invenção

A presente invenção está relacionada a um processo de obtenção de éteres da glicerina, em particular o 1,2,3-trimetóxi-propano e o 1,3-dimetoxi-2-propanol, utilizando a glicerina bruta obtida de processos de produção de biodiesel. No presente processo de eterificação, os éteres são produzidos pela reação da glicerina bruta com um agente alquilante, como sulfato de metila. Além disso, os éteres metilados da glicerina descrito na presente invenção têm aplicação como aditivos para combustíveis, em especial para gasolina e querosene.

15

Antecedentes da Invenção

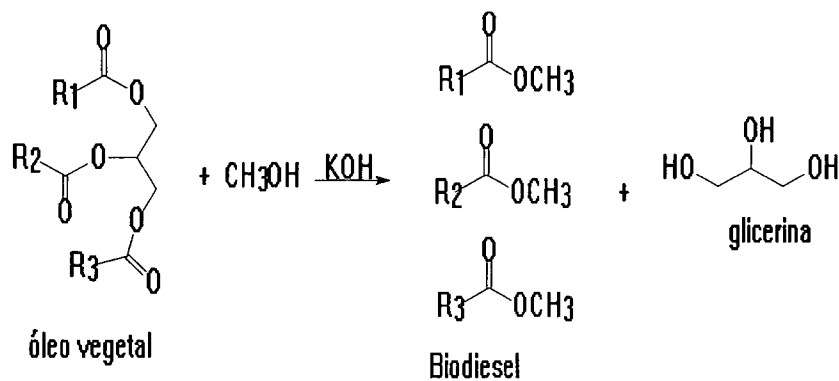
A crescente preocupação com o aquecimento global neste início do século XXI incentiva as discussões sobre novas fontes de energia. A sociedade moderna é, ainda, muito dependente do petróleo. Em todo o mundo já se discute a viabilidade dos combustíveis renováveis, que causariam um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminuem as emissões de CO₂, um dos principais vilões do efeito estufa.

Uma das alternativas mais prementes para conter este problema são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO₂ emitido durante a queima é reabsorvido, pelo menos em parte, pelas plantas contribuindo assim para a diminuição da emissão global de gás carbônico. O Brasil é um dos pioneiros neste tipo de combustível já utilizando o álcool etílico, oriundo da fermentação da cana, desde a década de 1970.

Dentre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel. Este produto é, em geral, obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois, tais como metanol e etanol, usando catálise básica ou ácida, ou mesmo pela esterificação de ácidos graxos na presença de

catalisadores ácidos.

Do ponto de vista químico a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais envolve uma reação de transesterificação. O óleo vegetal é um triglicerídeo, ou seja, é um triéster derivado da glicerina ou glicerol. Sob ação de um catalisador básico, ou mesmo ácido, e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos que compõem o óleo vegetal, e liberando a glicerina ou glicerol, de acordo com a reação abaixo:



São necessários cerca de 90m³ de biodiesel para produção por reação de transesterificação de óleos vegetais de aproximadamente 10m³ de glicerina. A previsão é que a partir de 2008, com a introdução do B2 no Brasil, haverá um excedente de glicerina da ordem de 80 mil ton/ano no mercado brasileiro, muito além da produção atual, na faixa de 30 mil ton/ano. As previsões para 2013, com a introdução do B5, são de um excedente de 150 mil ton/ano de glicerina. Estes cenários indicam que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala, agregando valor à cadeia produtiva. Hoje, a principal aplicação da glicerina encontra-se na indústria de cosméticos, saboaria e fármacos, setores incapazes de, sozinhos, absorverem o volume de glicerina gerado com a produção do biodiesel.

Já no que tange os aditivos oxigenados para gasolina e querosene, o metil-t-butil-éter (MTBE) vem, gradativamente, perdendo mercado em todo o mundo devido a questões ambientais. Isto abre espaço para outros aditivos oxigenados, sobretudo aqueles oriundos de matérias-primas renováveis, como a glicerina. O mercado mundial do MTBE foi da ordem de 19 milhões de

toneladas em 2003, para uma utilização de cerca de 11% em peso deste produto na gasolina. Isto corresponde a 2% em peso relativo a átomos de oxigênio na gasolina. Se considerarmos o mesmo percentual, e levando-se em conta que na molécula de glicerina os átomos de oxigênio correspondem a 52% do peso total, teríamos uma adição de cerca de 4% em peso de algum derivado da glicerina, de forma a manter o mesmo percentual em peso de oxigênio.

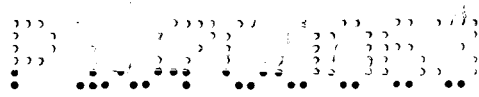
O glicerol ou glicerina é um triol com três átomos de carbono. Possui alta viscosidade e ponto de ebulição, sendo miscível com substâncias polares como a água e imiscível com hidrocarbonetos e outros compostos apolares. Assim, a glicerina pura não pode ser utilizada como aditivo em combustíveis, como a gasolina. Entretanto, a alquilação desta molécula, sobretudo a metilação, fornecendo derivados di e trimetilados, conhecidos como 1,3-dimetoxi-2-propanol e 1,2,3-trimetoxi-propano, respectivamente, possuem propriedades físicas que permitem a adição em combustíveis como a gasolina e o querosene, tornando-se uma boa opção para o aproveitamento da glicerina oriunda de processos de produção de biodiesel, sobretudo aqueles que utilizam a transesterificação.

Alguns éteres da glicerina têm sido propostos como aditivo para o óleo diesel ou mesmo o biodiesel. A reação da glicerina com isobuteno sobre ação de catalisadores ácidos, forma como produto principal o 1,3-di-t-butóxi-2-propanol, produto oriundo da t-butilação de duas hidroxilas do glicerol.

A literatura científica relata também diversos exemplos de produção de éteres do glicerol, especialmente pela reação com isobuteno ou t-butanol, sob ação de catalisadores ácidos, como zeólitas e resinas de troca iônica. A formação do mono-o-metil-glicerol também já foi estudada, para aplicações em criogenia.

A literatura patentária encontrada contempla alguns documentos relacionados ao assunto, porém sem antecipar ou sugerir os objetos da presente invenção.

A patente americana US 4,753,661 de titularidade de Polar Molecular Corporation e intitulado "Fuel conditioner" descreve um condicionador para petróleo, diesel e óleo combustível, compreendendo hidrocarboneto polar



oxigenado, agente oxigenado compatibilizado, entre outros, a fim de reduzir o consumo de combustível e o desgaste do motor.

A patente americana US 5,308,365, de titularidade de Arco Chemical Technology, L.P. e intitulado "Diesel fuel", descreve um processo para a reação do isobuteno com glicerol utilizando resinas de troca iônica ácidas, como catalisadores.

A patente americana US 5,476,971, de titularidade de Arco Chemical Technology, L.P. e intitulado "Glycerine ditertiary butyl ether preparation", descreve um processo para a reação do glicerol com isobuteno em fase líquida catalisada por ácidos sulfônicos, como o ácido p-tolueno-sulfônico, onde o glicerol e o isobuteno encontram-se em diferentes fases.

São muitas as vantagens do uso desses processos para produção de éteres da glicerina, em particular os compostos 1,2,3-trimetoxi-propano e o 1,3-dimetoxi-2 propanol, utilizando glicerina bruta, ou destilada obtida como subproduto de processos de produção do biodiesel. Uma das principais vantagens é a reutilização da glicerina, que seria descartada, ou incinerada, provocando a poluição do ambiente. Finalmente, depois de um bom tempo de pesquisas a solução ideal se encontra na presente invenção, pois, através do processo aqui descrito, consegue-se solucionar um problema que atinge as indústrias especializadas na produção de biodiesel que é o excesso de glicerina obtido como subproduto.

Entre as diversas vantagens deste invenção, pode-se citar ainda a possibilidade de trabalhar com matéria-prima de baixo custo, otimizando dessa forma o processo. Além disso, o consumo de combustível utilizado quando se utiliza um aditivo adequado e com ótimas propriedades físicas, tais como densidade, viscosidade e químicas, fazem com que o consumo de combustível utilizado seja bem menor, preservando o motor por muito mais tempo.

Sumário da invenção

É um objeto da presente invenção descrever um processo de eterificação da glicerina cuja referida reação ocorra através da adição do agente alquilante sobre a glicerina bruta, e sob agitação, compreendendo três etapas.

É um objeto adicional da invenção descrever a obtenção de derivados di e trimetilados. Mais precisamente, os derivados di-metilados são constituídos



por éteres dos tipos 1,3-dimetóxi-2-propanol e 1,2-dimetóxi-1-propanol e os trimetilados por éteres do tipo 1,2,3-trimetoxi-propano.

Adicionalmente, a presente invenção visa descrever aditivos constituídos por éteres metilados para serem utilizados em combustíveis.

5

Descrição das Figuras

A **Figura 1** mostra o gráfico da distribuição dos produtos 1,3-dimetóxi-2-propanol (derivado dimetilado da glicerina) e 1,2,3-trimetóxi-propano (derivado trimetilado da glicerina) *versus* função do tempo da reação da glicerina destilada com sulfato de metila na temperatura de 80°C.

10

A **Figura 2** mostra o gráfico da distribuição de produtos di e trimetilados *versus* função do tempo da reação da glicerina com iodometano na temperatura de 70°C. A reação se processou ao longo de 60 minutos

15

A **Figura 3** mostra o gráfico da distribuição de produtos *versus* função do tempo da reação da glicerina bruta, oriunda da transesterificação de óleo de soja em condições de catálise básica com hidróxido de potássio, com sulfato de metila a 80°C.

20

A **Figura 4** mostra o gráfico da distribuição de produtos di e trimetilados *versus* função do tempo da reação da glicerina bruta, oriunda da transesterificação de óleo de soja em condições de catálise básica com hidróxido de potássio, com sulfato de metila a 120°C.

Descrição Detalhada da Invenção

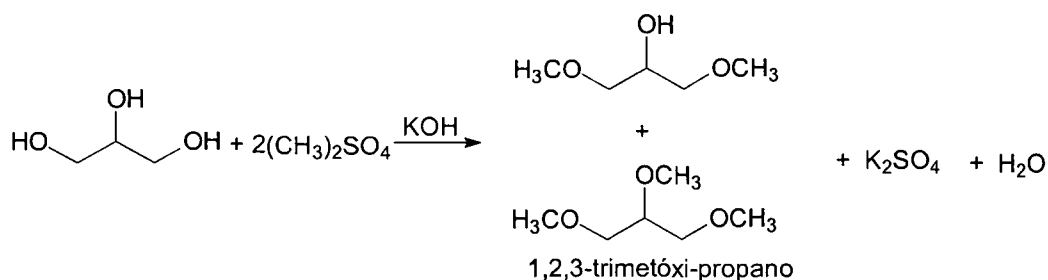
A presente invenção descreve a eterificação da glicerina bruta, através da reação com um agente alquilante como o sulfato de metila, sulfato de dimetila, bissulfato de metila, clorometano, bromometano e iodometano, entre outros agentes de metilação, em temperaturas entre 0 e 200 °C. Nos processos de eterificação da glicerina aqui descrito, obtém-se em particular os éteres 1,2,3-trimetoxi-propano e o 1,3-dimetoxi-2-propanol.

30

A glicerina aqui utilizada é oriunda de processos de produção de biodiesel e os éteres metilados da glicerina descrito no presente invento têm aplicação como aditivos para combustíveis, em especial para gasolina e querosene. Esse é um ponto muito interessante, pois a glicerina obtida como subproduto da reação de produção de biodiesel não tinha, até então, uma

aplicação, e essa invenção vem solucionar todos os problemas encontrados no estado da técnica.

A reação de eterificação da glicerina bruta produzindo os compostos 1,3-dimetóxi-2-propanol, que é um derivado dimetilado da glicerina e do 1,2,3-trimetóxi-propano, derivado trimetilado da glicerina, na reação com sulfato de metila é mostrada a seguir:



Nessa reação a faixa de temperatura utilizada, encontra-se preferencialmente entre 25 e 160°C, e mais especificamente na faixa entre 60 e 140°C.

A reação de eterificação ocorre pela adição do agente alquilante sobre a glicerina bruta sob agitação durante um intervalo de tempo de 10 minutos a 6 horas, conforme a temperatura de reação empregada. Para obtenção dos derivados di e trimetilados, utiliza-se uma razão molar do agente alquilante para glicerina entre 0,3 até 8. Preferencialmente, a razão molar utilizada fica entre 1,5 e 3, mais especificamente entre 2. Entende-se por agente alquilante o sulfato de metila, sulfato de dimetila, bissulfato de metila, clorometano, bromometano, iodometano, dentre outros agentes de metilação.

A reação de metilação ocorre com a glicerina bruta, mas não exclui a utilização de glicerina purificada, glicerina destilada, bidestilada, grau farmacêutico, glicerina branca ou a chamada glicerina loira.

A glicerina bruta obtida é separada de processos de transesterificação de óleos vegetais com catalisadores básicos homogêneos. Esta glicerina pode ser oriunda de processos de transesterificação de óleo de soja, mamona, pinhão manso, palma, dendê, colza, algodão, girassol, nabo forrageiro, babaçu, coco, entre outras oleaginosas utilizadas em processos de produção de biodiesel. Ela pode vir também da transesterificação de óleos vegetais utilizados em frituras, de gordura animal e oriundo de esgoto doméstico ou industrial.

A glicerina bruta dos processos de transesterificação de óleos vegetais por catálise básica possui alcalinidade, devido ao catalisador básico, usualmente o hidróxido de potássio, deve estar dissolvido na fase glicerínica. A alcalinidade na reação de esterificação descrita no presente invento é muito importante para a preparação dos derivados éteres, conforme citado anteriormente.

Os exemplos a seguir ilustram, mas não limitam o escopo da presente invenção, detalhando melhor a metodologia utilizada.

10 **Exemplo 1**

Preparou-se uma solução com 45g de hidróxido de sódio (NaOH) e 40mL de água. Em seguida, adicionou-se a solução de hidróxido de sódio recém preparada a 30g de glicerina destilada e deixou-se a mistura sob agitação por 30min. Em seguida, destilou-se o excesso de água da mistura e adicionou-se 52g de sulfato de metila (relação molar 2:1) por um período aproximado de 60 minutos. A temperatura foi mantida em 80°C por 120min, para completar a reação.

Durante o desenvolvimento da reação ocorreu a formação de sulfato de sódio, que precipitou no meio reacional. O 1,2,3-dimetóxi-propano foi separado do meio reacional, após filtração e destilação, coletando-se a fração que saiu em uma faixa de temperatura entre 65 a 75°C numa pressão aproximada entre 0,1-1,0mmHg. Os produtos foram analisados por cromatografia em fase gasosa.

25

Exemplo 2

Preparou-se uma solução com 45 gramas de hidróxido de sódio e 40mL de água. Em seguida adicionou-se a solução de hidróxido de sódio recém preparada a 30g de glicerina destilada e deixou-se a mistura sob agitação por 30min. Destilou-se o excesso de água da mistura e adicionou-se 180g de iodometano (relação molar 2:1) por um período aproximado de 60min. A temperatura foi mantida em 70°C, em sistema fechado por 180min, para completar a reação. A figura 2 mostra a formação dos produtos di e trimetilados ao longo de 60min de reação.

Exemplo 3

Em um balão de destilação adicionou-se 30g de glicerina bruta, oriunda da produção do biodiesel de soja por transesterificação, e adicionou-se 52 gramas de sulfato de dimetila (relação 2:1), por cerca de 60min. A temperatura
5 foi mantida em 80°C, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa a intervalos de tempo regulares. Na figura 3 pode-se observar a diminuição do produto de monometilação da glicierina, o 3-metóxiopropano-1,2,diol e o aumento do 1,3-dimetóxi-2-propasnl e 1,2,3-trimetóxi-propano ao longo do tempo. Após cerca de 180min o produto de
10 trimetilação da glicerina pode ser separado do meio reacional, inicialmente filtrando-se o sulfato de potássio formado e destilando-se com pressão reduzida, recolhendo a fração que destila entre 65-75°C, em pressão da ordem de 0,1-1,0mmHg.

Exemplo 4

Em um balão de destilação adicionou-se 30 g de glicerina bruta, oriunda da produção do biodiesel de soja por transesterificação, e adicionou-se 52 gramas de sulfato de dimetila (relação 2:1) por um período aproximado de 60 minutos. A temperatura foi mantida em 120 °C, analisando-se a composição do
20 meio reacional por cromatografia em fase gasosa, a intervalos de tempo regulares. A Figura 4 mostra a distribuição dos produtos di e trimetilados a 120°C. Após 30 minutos de reação houve uma seletividade de praticamente 100% ao 1,2,3-trimetóxi-propano, analisado por cromatografia em fase gasosa. Este produto pôde ser separado do meio reacional, inicialmente filtrando-se o
25 sulfato de potássio formado e destilando-se com pressão reduzida, recolhendo a fração que destila entre 65-75°C, em pressão da ordem de 0,1-1,0mmHg.

A metodologia descrita e os resultados obtidos demonstram a viabilidade técnica e econômica do processo de eterificação da glicerina obtida como subproduto da produção de biodisel para produção de aditivos utilizados em
30 diferentes combustíveis, sendo uma excelente alternativa para reutilização da glicerina que até então não apresentava uma finalidade tão funcional.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

REINVIDICAÇÕES

1) Processo de eterificação da glicerina **caracterizado por** a referida
5 reação de eterificação ocorrer através da adição do agente alquilante sobre a
glicerina bruta e sob agitação o que resulta na obtenção de derivados di e
trimetilados, e por compreender as seguintes etapas:

a) monitoramento da temperatura reacional entre 0 e 200°C,
preferencialmente entre 25°C e 160°C, e mais especificamente na faixa entre
10 60°C e 140°C;

b) adição do agente alquilante sobre a glicerina, sob condições alcalinas;
e

c) utilização de uma razão molar agente alquilante/glicerina na faixa
entre 0,3 e 8, preferencialmente entre 1,5 e 3.

2) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o
15 agente alquilante ser selecionado do grupo sulfato de metila, sulfato de
dimetila, bissulfato de metila, clorometano, bromometano, iodometano entre
outros.

3) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar
20 glicerina oriunda de processos de transesterificação de óleo de soja, mamona,
pinhão manso, palma, dendê, colza, algodão, girassol, nabo forrageiro, babaçu,
coco, entre outras oleaginosas utilizadas em processos de produção de
biodiesel, ou ainda proveniente da transesterificação de óleos vegetais
utilizados em frituras, de gordura animal e oriundo de esgoto doméstico ou
25 industrial.

4) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os
derivados di-metilados serem éteres dos tipos 1,3-dimetóxi-2-propanol e 1,2-
dimetóxi-1-propanol e o derivado tri-metilado ser do tipo 1,2,3-trimetoxi-
propano.

5) Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** do
30 produto dimetilado 1,3-dimetóxi-2-propanol e dimetilado 1,2-dimetóxi-1-
propanol estarem compreendidos na faixa entre 0 e 50%; e o trimetilado 1,2,3-
trimetoxi-propano estar compreendido na faixa entre 10 e 100%.

6) Processo, de acordo com as reivindicações 6 e 7, **caracterizado por** os éteres metilados serem utilizados como aditivos para combustíveis, em especial para gasolina e querosene.

5 7) Aditivos para combustíveis **caracterizados por** serem éteres dimetilados dos tipos 1,3-dimetóxi-2-propanol e 1,2-dimetóxi-1-propanol e trimetilado do tipo 1,2,3-trimetoxi-propano.

8) Aditivos, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizados por** pelo processo de eterificação da glicerina compreender as seguintes etapas:

10 a) monitoramento da temperatura reacional entre 0 e 200°C, preferencialmente entre 25°C e 160°C, e mais especificamente na faixa entre 60°C e 140°C;

b) adição do agente alquilante sobre a glicerina, sob condições alcalinas;
e

15 c) utilização de uma razão molar agente alquilante/glicerina na faixa entre 0,3 e 8, preferencialmente entre 1,5 e 3.

9) Aditivos, de acordo com as reivindicações 7 e 8, **caracterizados por** serem utilizados, principalmente, em gasolina e querosene.

Figuras

Figura 1

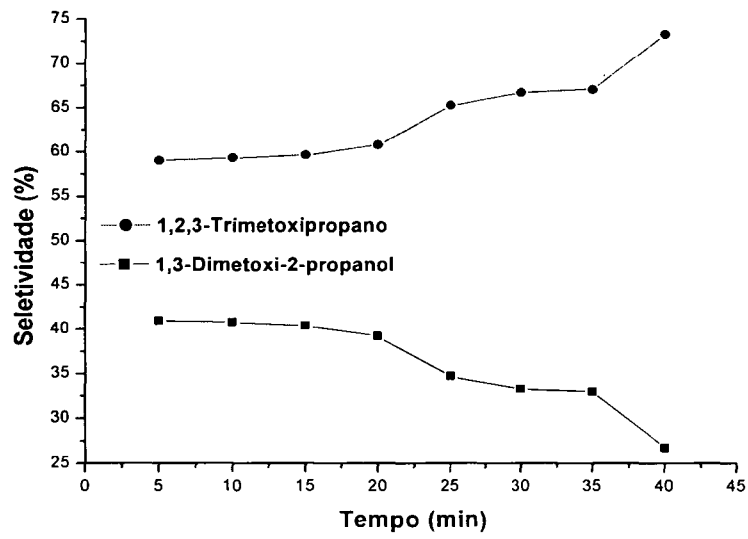
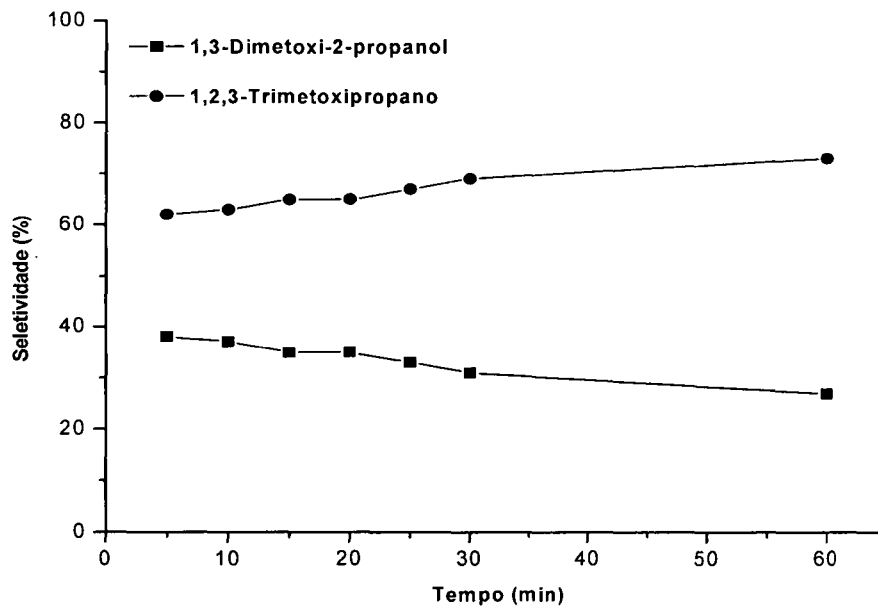


Figura 2



2 / 2

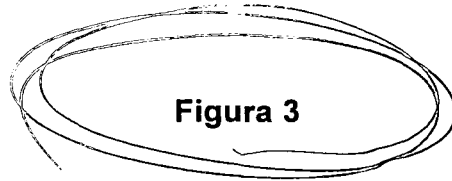


Figura 3

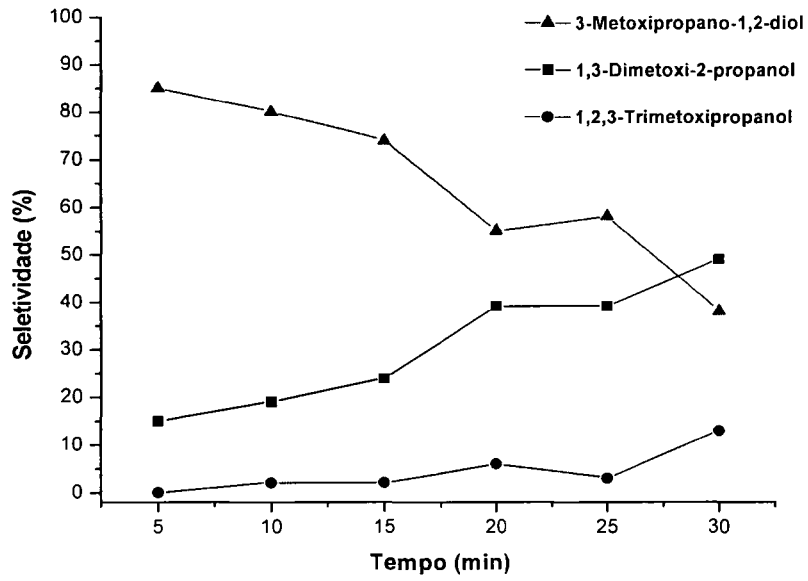
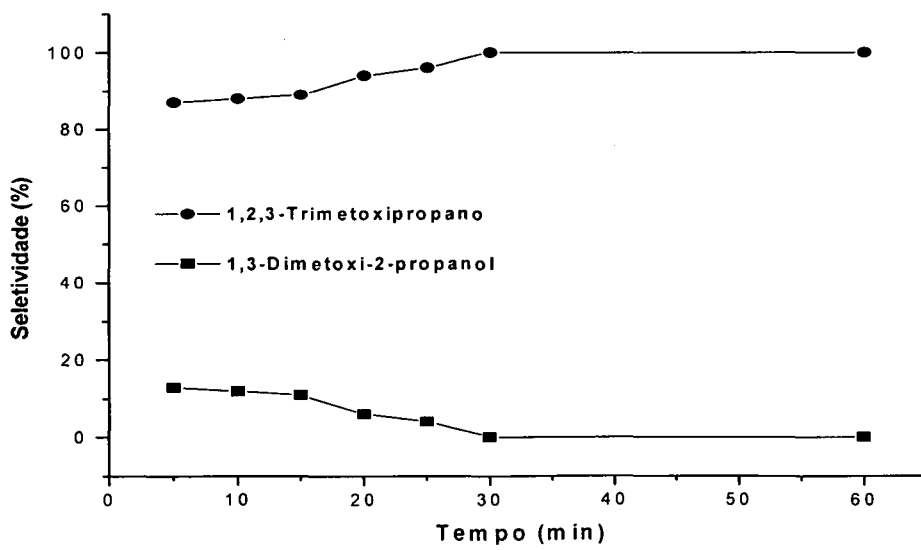


Figura 4



Resumo**PROCESSOS DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA E ADITIVOS PARA
COMBUSTÍVEIS**

5

A presente invenção descreve um processo de obtenção de éteres da glicerina, em particular o 1,2,3-trimetóxi-propano e o 1,3-dimetoxi-2-propanol, utilizando a glicerina bruta obtida de processos de produção de biodiesel. No presente processo de eterificação, os éteres são produzidos pela reação da glicerina bruta com um agente alquilante, como sulfato de metila. Além disso, os éteres metilados da glicerina descrito na presente invenção têm aplicação como aditivos para combustíveis, em especial para gasolina e querosene.

10