

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

(21) **PI0803898-8 A2**

(22) Data de Depósito: 30/07/2008  
(43) Data da Publicação: 09/11/2010  
(RPI 2079)



(51) *Int.Cl.:*  
C07C 29/60  
C07C 29/00

(54) Título: **PROCESSO CATALÍTICO PARA A TRANSFORMAÇÃO DE GLICERINA EM INSUMOS PARA O SETOR PETROQUÍMICO**

(73) Titular(es): Quattor Petroquímica S.A., Suzano Petroquímica S.A., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

(72) Inventor(es): Claudio José de Araújo Mota, José Carlos Sousa Fadigas, Rossano Gambetta, Valter Luiz da Conceição Gonçalves

(57) Resumo: PROCESSO CATALÍTICO PARA A TRANSFORMAÇÃO DE GLICERINA EM INSUMOS PARA O SETOR PETROQUÍMICO. A presente invenção se refere a um processo catalítico de hidrogenação/hidrogenólise de glicerol ou glicerina a compostos oxigenados e hidrocarbonetos contendo de 1 a 3 átomos de carbono, utilizando catalisadores metálicos suportados à base de metais do grupo Vlu-E da tabela periódica dos elementos, os quais foram suportados por técnicas convencionais sobre materiais de alta área específica, como carvão ativo em pó, alumino-silicatos, aluminas, argilas, zeólitas e peneiras moleculares.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**PROCESSO CATALÍTICO PARA A TRANSFORMAÇÃO DE GLICERINA EM INSUMOS PARA O SETOR PETROQUÍMICO**".

Campo da Invenção

5 A presente invenção se refere a um processo catalítico correspondente a hidrogenação/hidrogenólise do glicerol ou glicerina a insumos para o setor petroquímico, mais especificamente compostos oxigenados e hidrocarbonetos contendo de 1 a 3 átomos de carbono, utilizando  
10 catalisadores metálicos à base de sais inorgânicos metálicos suportados em materiais de alta área específica.

Antecedentes da Invenção

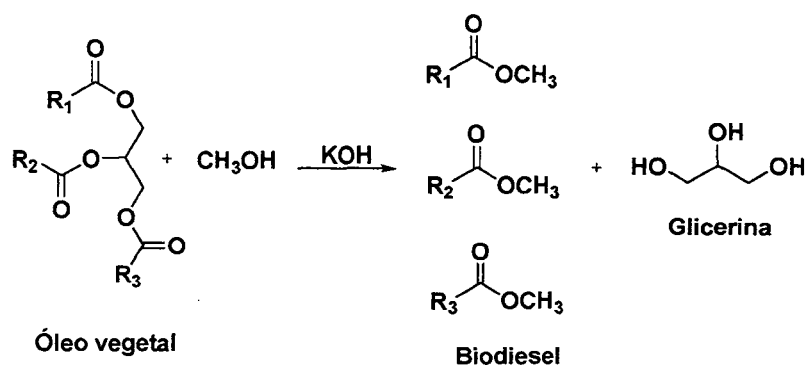
A crescente preocupação com o aquecimento global neste início do século XXI incentiva as discussões sobre novas  
15 fontes de energia. As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, associadas à preocupação com o desenvolvimento sustentável, têm tornado as fontes renováveis de energia extremamente importantes. Entretanto, a sociedade moderna é, ainda, muito dependente  
20 do petróleo, que, juntamente com o carvão e o gás natural, representam cerca de 40% de toda a energia consumida no mundo. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. 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 as emissões de CO<sub>2</sub>, que é um dos principais vilões do efeito estufa, são reduzidas.

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 CO<sub>2</sub> emitido durante a queima é reabsorvido, pelo menos em parte, pelas plantas, contribuindo assim para a diminuição da emissão global de gás carbônico.

Dentre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel. O Biodiesel é composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. Este produto é, em geral, obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais com alcoóis, 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 o esquema 1:



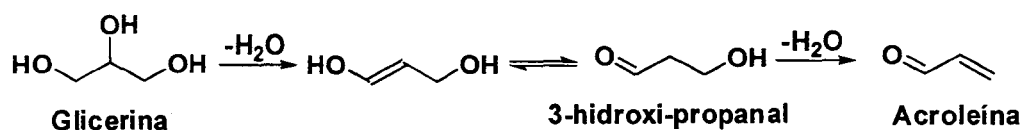
Esquema 1: Transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel.

Para cada 90m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos por transesterificação de óleos vegetais, são formados aproximadamente 10m<sup>3</sup> de glicerina. Este cenário indica 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.

5 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. Ele pode ser uma fonte alternativa para obtenção de derivados  
10 petroquímicos como: acetaldeído,  $\alpha$ -hidroxi-acetona (acetol), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, epícloridrina, acroleína, ácido acrílico e propeno.

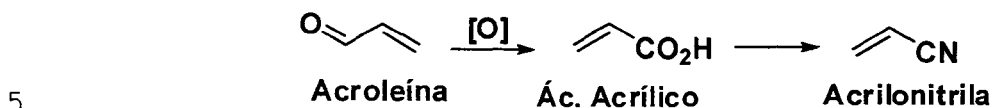
A desidratação da glicerina pode ocorrer de dois modos, levando a rotas tecnológicas para a produção de  
15 importantes produtos petroquímicos. De acordo com o esquema 2, a desidratação da hidroxila central da glicerina leva ao gliceraldeído, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína:



20 Esquema 2: Rota de produção de acroleína a partir da glicerina.

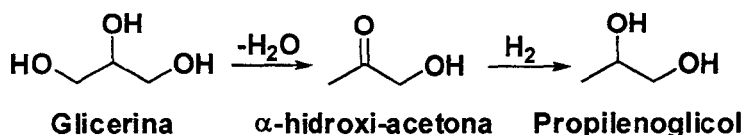
Conforme o esquema 3, a oxidação de acroleína leva ao

ácido acrílico, que é um importante insumo na produção de plásticos. O ácido acrílico também pode levar à acrilonitrila, que é muito utilizada como fibra sintética e em painéis e interiores de automóveis.



Esquema 3: Rota de produção de acrilonitrila a partir da glicerina.

Com relação ao esquema 4, a desidratação da hidroxila terminal da glicerina leva a  $\alpha$ -hidroxi-acetona (acetol), que uma vez hidrogenada forma o propilenoglicol. Este produto é bastante utilizado como aditivo anti-congelante e de arrefecimento em sistemas de refrigeração, além de ter papel importante na produção de poliésteres.

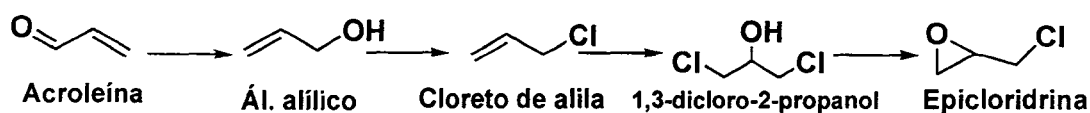


15 Esquema 4: Rota de produção de propilenoglicol a partir da glicerina.

A acroleína obtida pela rota mostrada no esquema 2 pode ser hidrogenada a álcool alílico e daí ao cloreto de alila. Quanto ao esquema 5, a adição de ácido hipocloroso à dupla ligação para formar a haloidrina, seguida de tratamento com base, leva a uma possível rota de produção

20

da epicloridrina, que é um importante produto industrial na produção de resinas epóxi.



Esquema 5: Rota para produção de epicloridrina a partir da glicerina.

É possível ainda imaginar uma rota industrial para formaldeído e ácido fórmico a partir da glicerina. O primeiro produto é extensamente utilizado na indústria química, na fabricação de resinas sintéticas usadas como substitutas de madeira para móveis e divisórias, bem como para a fixação de circuitos eletrônicos. O formaldeído tem também utilização nas indústrias de tintas, vernizes, papel e celulose. O ácido fórmico tem uso principal como intermediário químico na produção de alguns fármacos, bem como uso como conservante na indústria de alimentos.

O uso da glicerina como matéria-prima para obtenção de derivados petroquímicos é o objeto da presente invenção, pois sendo a glicerina um subproduto da produção do biodiesel, há o perigo de se tornar um problema ambiental, por não existir uma demanda adequada para um volume crescente de produção do referido produto. O fato da glicerina se tornar um resíduo sem valor comercial coloca em cheque a viabilidade sócio-econômico-ambiental do

biodiesel, num momento que sua demanda vem aumentando a cada dia devido à percepção de o biodiesel ser uma fonte de energia mais limpa, gerando também benefícios sociais.

A literatura científica relata alguns exemplos de hidrogenação e hidrogenólise da glicerina utilizando vários catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Runberg et al. Appl. Catal. 17, (1985) 309; Wojcik e Adkins, J. Am. Chem. Soc. 55, (1933) 1294; Wang et al. Ind. Eng. Chem. Res. 34, (1995) 3766-3770 e Lahr e Shanks, Ind. Eng. Chem. Res. 42, (2003) 5467-5472 descrevem em estudos recentes que os catalisadores convencionais para hidrogenação de alcoóis, tais como níquel, rutênio e paládio, não são efetivos para a hidrogenação da glicerina. Já os catalisadores a base de cobre apresentam bons resultados na hidrogenação de alcoóis em geral. Estes catalisadores demonstram boa seletividade para a clivagem da ligação C-O e baixa afinidade por ligações C-C. Vale salientar que todos estes estudos envolvem condições de reator descontínuo.

Chaminand et al. Green Chem. 6, (2004) 359-361 descrevem a hidrogenação de uma solução aquosa de glicerina a 180°C sob uma atmosfera de 80 bar de H<sub>2</sub> e na presença de catalisadores de Cu, Pd ou Ru suportados em ZnO, carvão ativado (C) ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As reações produzem 1,2-propanodiol



(1,2-PDO) e 1,3-propanodiol (1,3-PDO) com boa seletividade. Outro detalhe importante é a influência do solvente (água, sulfolana, dioxano). A seletividade do 1,2-PDO aumentou significativamente na presença da combinação CuO/ZnO  
5 utilizando água como solvente. Para uma boa seletividade ao 1,3-PDO, os estudos com o catalisador de Rh/C e sulfolana como solvente apresentaram bons resultados. A adição de um aditivo (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) ajudou a melhorar a seletividade.

Dasari et al. Appl. Catal. A: Gen. 281, (2005), 225-  
10 231 descrevem a hidrogenação da glicerina a propilenoglicol utilizando catalisadores de níquel, paládio, platina, cobre e cobre/cromo. Em temperaturas acima de 200°C e pressões de hidrogênio de 200 psi, a seletividade a propilenoglicol diminui, devido à excessiva hidrogenólise.

15 Xie e Schlaf, J. Mol. Catal. A: Chem. 229, (2005) 151-158 demonstraram que a hidrogenólise da glicerina a 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, utilizando o catalisador [cis-Ru(6,6-Cl<sub>2</sub>-bipy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em fluxo contínuo de H<sub>2</sub> a pressão ambiente, além de ser ecologicamente e  
20 economicamente viável, não gera os subprodutos derivados da polimerização e decomposição do triol, em condições drásticas de reação.

Hirai et al. Energy & Fuels. 19, (2005) 1761-1762 descrevem um estudo onde rutênio é disperso em diferentes

suportes, tais como:  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  e  $Al_2O_3$ . Esses catalisadores transformaram glicerol em  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $CO_2$ . O catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o  $Ru/Y_2O_3$ . O catalisador é pré-tratado a 5  $600^\circ C$  sob um fluxo de  $H_2$  durante uma hora. Após esse procedimento, um fluxo de argônio é usado como gás carreador. Com auxílio de uma bomba injetora, uma solução aquosa da glicerina é gotejada lentamente sobre a superfície do catalisador, que está a uma temperatura de 10  $500^\circ C$ . Os gases gerados são carreados e analisados em um cromatógrafo a gás. Com uma conversão de 100% para a glicerina, a seletividade aos produtos varia de 60-80% para o  $CO_2$  e 80-90% para o  $H_2$ .

Chiu et al. Ind. Eng. Chem. Res. 45, (2006) 791-795  
15 publicaram um trabalho onde, após o processo de transesterificação, hidróxido de cálcio em combinação com o ácido fosfórico gera um precipitado, caracterizado como hidróxi-hapatita, em diferentes medidas de pH. Desta forma, a glicerina bruta poderá ser utilizada diretamente na 20 reação de hidrogenólise gerando propilenoglicol sem ter o rendimento afetado.

Recentemente, Miyazawa et al. Appl. Catal. A: Gen. 318, (2007) 244-251 descreveram a hidrogenação da glicerina a propilenoglicol. O uso de condições reacionais brandas é,

ainda, um grande desafio para os pesquisadores, principalmente na etapa de hidrogenação, onde normalmente temperaturas mais baixas desfavorecem o processo. O catalisador de Ru/C em combinação com Amberlyst (resina de troca iônica fornecida pela Rohm and Haas) apresentou bons resultados. Este catalisador foi preparado a partir do Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e carvão ativo seguindo um procedimento de temperatura programada, sob um fluxo contínuo de ar, o que permitiu uma alta área superficial, que em combinação com a acidez da Amberlyst, torna o processo reacional muito mais eficiente.

Maris e Davis, J. Catal. 249 (2007) 328-337 descreveram a hidrogenação da glicerina sobre catalisadores de Rutênio e Platina suportados em carvão. A reação foi realizada com uma solução aquosa de glicerina a uma temperatura de 100°C e pressão de 40 bar de hidrogênio, levando a produção de etilenoglicol e propilenoglicol.

O estado da técnica também contempla alguns documentos de patente relacionados ao processo de hidrogenação e hidrogenólise de glicerina.

O documento chinês CN 101085719, de 29 de junho de 2007, depositado pela Shanghai Huayi Acrylic Acid Co., descreve um processo de hidrogenação de glicerina na faixa de temperatura de 180-300°C e pressão de 1,0-10,0 MPa. A

relação molar glicerina/H<sub>2</sub> é de 1:30 e a velocidade espacial utilizada foi de 1,0-5,0 h<sup>-1</sup> na presença de óxidos metálicos de Cu, Co e Al com percentual de 25% em peso de metal.

5 O documento chinês CN 101054339, de 31 de maio de 2007, depositado pela Shanghai Huayi Acrylic Acid Co., descreve um outro método de hidrogenação de glicerina utilizando uma mistura de gases e hidrogênio na presença de catalisadores suportados. O componente ativo contém um ou  
10 mais metais, tais como: Ni, Co, Mn, Cu, Cr, Ca, Zn, Fe, Sn, W, Mo, V, Ti, Zr, Nb, La, Re, Ru, Rh, Pd, e Pt. A temperatura utilizada se encontra na faixa de 120-450°C, e a pressão entre 0,2 e 30,0 Mpa. Já a velocidade espacial praticada se encontra na faixa de 0,1-50,0 h<sup>-1</sup>, e a relação  
15 molar de glicerina/H<sub>2</sub> foi de 1:(1-50). O suporte utilizado compreende um ou mais dos seguintes materiais: zeólitas, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, alumino-silicatos amorfos. Os produtos gerados contêm de 3-100% em peso de n-propanol e um ou mais de metano, metanol, etanol, etilenoglicol, 1,2-  
20 propanodiol, 1,3-propanodiol, acetona e glicerina.

O documento chinês CN 101012149, de 07 de fevereiro de 2007, depositado pela Univ. Nanjing, se refere a um método de preparo de 1,2-propanodiol sob condições brandas, o qual compreende: adotar como catalisador cobre, zinco e manganês

e/ou alumínio; aerar glicerina e hidrogênio continuamente a partir do topo do reator; hidrogenar a glicerina a 200-250°C sob pressão de 2,5-5 MPa; extrair e coletar o produto de reação pelo fundo do catalisador de modo contínuo; 5 separar o gás; retornar o gás para reciclo; e ajustar a taxa de peso do elemento metálico do catalisador.

O documento japonês JP 2008044874, de 14 de agosto de 2006, depositado pelo Nat. Inst. of Adv Ind. & Technol. e Sakamoto Yakuhin Kogyo Co. Ltd., se refere a um método de 10 produção de propanodióis, particularmente 1,3-propanodiol, com um rendimento elevado através do método de hidrocraqueamento da glicerina. O referido método compreende a hidrogenação da glicerina na presença de um ácido e um catalisador de hidrogenação, onde um solvente 15 está presente no sistema reacional, caso as circunstâncias solicitem. O ácido é um sólido a temperatura ambiente e a razão do peso total do ácido e do catalisador de hidrogenação em relação ao volume total de glicerina e o solvente é de 1/15 a 10 g/mL.

20 O documento japonês JP 416623,2 de 29 de outubro de 1990, depositado pela Sumitomo Metal Mining Co., se refere à obtenção de um catalisador para hidrogenação com elevada atividade através da deposição de metais do grupo VI (preferivelmente Mo e/ou W) e do grupo VIII

(preferivelmente Co e/ou Ni) sobre um suporte catalítico compreendendo um material poroso e a adição de um álcool poliídrico para formar um complexo metálico ativo. O dito material poroso do suporte catalítico pode ser alumina, 5 sílica, titânia, zircônia ou carvão ativo. O álcool poliídrico (etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, glicerina, 2,2-dietil-1,3-propilenoglicol, etc.) é adicionado ao catalisador depositado. Após isso, o catalisador é seco e possui uma 10 atividade extremamente elevada para permitir hidrogenação de alto nível, tal como dessulfurização profunda de óleos de hidrocarbonetos.

O documento europeu EP 0 523 014, de 07 de julho de 1992, depositado pela Novamont S.p.A., descreve um processo 15 de hidrogenação de uma solução aquosa de glicerina em meio básico (NaOH) numa temperatura de 260°C (autoclave) utilizando catalisadores de Ru/C, levando à formação de 1,2-propanodiol e ácido lático com conversão de 100% e seletividades de 75,2 e 13,4%, respectivamente.

20 O documento europeu EP 0 523 015, de 07 de julho de 1992, depositado pela Novamont S.p.A., descreve um outro processo de hidrogenação de uma solução aquosa de glicerina sobre catalisadores de Cu-Zn a 270°C de temperatura, levando a formação de 1,2-propanodiol e 1,2-etanodiol, com

conversão de 99,4% e seletividades de 84,4 e 6%, respectivamente.

O documento europeu EP 0 713 849, de 17 de novembro de 1995, depositado pela BASF AG, descreve um outro processo  
5 de hidrogenação de glicerina para produção de isopropanol, n-propanol e propanodióis utilizando catalisadores metálicos contendo cobalto, cobre, manganês ou molibdênio suportados e um poliácido inorgânico. O rendimento obtido foi de 95%, a pressão de 3625 psi e temperatura de 250°C.

10 O documento europeu EP 0 598 228, de 18 de outubro de 1993, depositado pela Degussa AG, descreve um processo de produção simultânea de propilenoglicol e 1,3-propanodiol (1,3-PDO) a partir da hidrogenação e hidrogenólise de  
15 soluções de glicerina/água contendo de 10-40% em peso de glicerina na temperatura de 300°C.

O documento alemão DE 43 02 464, de 29 de janeiro de 1993, depositado pela Henkel KGaA, descreve o processo de hidrogenação de glicerina em fase vapor, com alta conversão e seletividade a 1,2-propilenoglicol. A temperatura da  
20 reação se encontra entre 160-260°C, a pressão entre 10-30 bar e a relação molar de glicerina/H<sub>2</sub> é de 1:600.

Analisando o estado da técnica supracitado, observa-se que a maioria dos documentos apresentados se refere à hidrogenólise da glicerina. Apesar de grande parte dos

referidos documentos ter como produto de interesse principalmente etilenoglicol, 1,2-prapanodiol e 1,3-propanodiol, os quais também podem ser obtidos utilizando o método da presente invenção, as condições reacionais 5 utilizadas, tais como velocidade espacial, razão molar glicerina/hidrogênio e tempo de reação, juntamente com os catalisadores metálicos suportados produzem um efeito específico sobre a conversão dos produtos, o qual não é uma decorrência óbvia para um técnico no assunto.

10 Conforme mencionado anteriormente, há uma necessidade crescente de absorção da carga de glicerina produzida como um subproduto da produção de biodiesel. Ademais, a forte demanda por insumos para o setor petroquímico, principalmente propeno, e a busca por tecnologias mais 15 limpas e menos agressivas ao meio-ambiente são fatores decisivos que comprovam a necessidade de novas técnicas.

#### Sumário da Invenção

O objeto da presente invenção é um processo catalítico que através da reação de hidrogenação/hidrogenólise do 20 glicerol ou glicerina leva a obtenção de compostos oxigenados e hidrocarbonetos contendo de 1 a 3 átomos de carbono, através da utilização de catalisadores metálicos comerciais à base de sais inorgânicos metálicos do grupo VIII-B da tabela periódica dos elementos, os quais são



suportados em materiais de alta área específica, utilizando métodos convencionais, porém com faixas de pressão, temperatura, relação molar glicerina/H<sub>2</sub> e velocidade espacial específicas que lhe conferem um resultado técnico inesperado, o qual não é evidente para um técnico no assunto baseado no estado da técnica supracitado.

#### Descrição das Figuras

A presente invenção será descrita com base nas figuras em anexo, em que:

- 10 - a Figura 1 mostra a seletividade mássica de produtos orgânicos com a utilização do catalisador contendo 5% de paládio suportado em alumina com WHSV de 6,46 h<sup>-1</sup> e razão molar H<sub>2</sub>/glicerina de 120:1 (temperatura de reação=300°C);
- a Figura 2 mostra a seletividade mássica de produtos  
15 orgânicos com a utilização do catalisador contendo 5% de paládio suportado em alumina com WHSV de 6,46 h<sup>-1</sup> e razão molar H<sub>2</sub>/glicerina de 120:1 (temperatura de reação=325°C);
- a Figura 3 mostra a seletividade mássica de produtos orgânicos com a utilização do catalisador contendo 5% de  
20 paládio suportado em alumina com WHSV de 3,74 h<sup>-1</sup> e razão molar H<sub>2</sub>/glicerina de 120:1 (temperatura de reação=350°C);
- a Figura 4 mostra a seletividade mássica de produtos orgânicos com a utilização do catalisador contendo 5% de rutênio suportado em alumina com WHSV de 6,46 h<sup>-1</sup> e razão

molar  $H_2$ /glicerina de 120:1 (temperatura de reação=250°C);

- a Figura 5 mostra a seletividade mássica de produtos orgânicos com a utilização do catalisador contendo 1% de paládio e 5% de rutênio suportado em carvão pó ativo com  
5 WHSV de 5,45  $h^{-1}$  e razão molar  $H_2$ /glicerina de 120:1 (temperatura de reação=300°C); e

- a Figura 6 mostra a seletividade mássica de produtos orgânicos com a utilização do catalisador contendo 5% de paládio suportado em carvão pó ativo com WHSV de 5,47  $h^{-1}$  e  
10 razão molar  $H_2$ /glicerina de 120:1 (temperatura de reação=300°C).

#### Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção se baseia no fato de que o método catalítico proposto possui aplicação em um processo onde  
15 uma carga de glicerina é introduzida na corrente de hidrogênio e sobre o leito catalítico, contendo um catalisador metálico suportado, com o auxílio de uma bomba injetora. A referida carga reage com hidrogênio na presença do catalisador, em condições adequadas de temperatura,  
20 pressão, relação molar hidrogênio/glicerina e velocidade espacial.

Em linhas gerais, o processo da presente invenção compreende as seguintes etapas:

- a) pré-tratamento do catalisador para a ativação numa faixa de temperatura compreendida entre 150° e 700°C, dependendo do catalisador empregado, mais especificamente entre 250° e 550°C;
- 5 b) monitoramento da temperatura reacional entre 200 e 550°C, mais especificamente entre 225° e 350°C;
- c) utilização de uma pressão na faixa compreendida entre 0 e 200 kgf/cm<sup>2</sup>, preferencialmente entre 0,01 e 10 kgf/cm<sup>2</sup>;
- d) adição da glicerina através de uma bomba injetora com  
10 uma relação molar glicerina/H<sub>2</sub> compreendida entre 1:1000, preferencialmente entre 1:30 e 1:240; e
- e) utilização de uma velocidade espacial entre 0,1 e 100 h<sup>-1</sup>, mais especificamente entre 2,0 e 20 h<sup>-1</sup>, visando a conversão da glicerina.

O referido processo é realizado numa unidade de teste catalítico, equipada com controlador de fluxo, programador e controlador linear de temperatura e forno. A este sistema foi acoplado um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (DIC) e equipado com uma coluna capilar.

A reação de hidrogenação/hidrogenólise da glicerina ou glicerol leva a obtenção de compostos oxigenados e hidrocarbonetos contendo de 1 a 3 átomos de carbono, como propeno, propano, acetol, acetona, propilenoglicol, etilenoglicol, acetaldeído, etano e metano, entre outros.

Os valores típicos de pressão total do referido processo estão compreendidos entre 0 e 150 kgf/cm<sup>2</sup>; a temperatura de reação está compreendida entre 150 e 550°C; a relação molar glicerina/hidrogênio está compreendida entre 1:(5-1000); e a velocidade espacial está compreendida entre 0,01-100 h<sup>-1</sup>.

A presente invenção também descreve o uso de catalisadores metálicos suportados, sendo os metais pertencentes ao grupo VIII-B da tabela periódica dos elementos. Os suportes utilizados compreendem carvão ativo em pó, alumino-silicatos, aluminas, argilas, zeólitas, peneiras moleculares, mas não limitados a estes exemplos. Os catalisadores podem ser obtidos comercialmente ou preparados através de métodos convencionais, de domínio

público, como por exemplo, impregnação úmida.

Os referidos catalisadores metálicos suportados apresentam em sua composição um metal, o qual está compreendido na proporção de 0,1% até 10% em peso de catalisador, preferencialmente de 1 a 5% em peso. Os metais são pertencentes ao grupo VIII-B, preferencialmente, paládio, rutênio, níquel e ródio.

Os catalisadores utilizados podem ser empregados em reações de hidrogenação/hidrogenólise da glicerina, conforme exemplificado pelo esquema 6:



Esquema 6: Hidrogenação/hidrogenólise da glicerina sobre catalisadores metálicos.

O exemplo apresentado a seguir tem a finalidade de apenas ilustrar a invenção e facilitar sua compreensão, não possuindo qualquer caráter limitante da mesma.

#### Exemplo

Uma unidade de teste catalítico, equipada com controlador de fluxo, programador e controlador linear de temperatura e forno foi acoplada a um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (DIC) e equipado com uma coluna capilar de metil-silicone de 50 m, para utilização

na hidrogenação da glicerina.

Uma massa do catalisador contendo 5% de paládio suportado em alumina foi colocada no reator catalítico de leito fixo, e sofreu um pré-tratamento a 550°C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo contínuo de H<sub>2</sub> (40 mL/min), para ocorrer a redução dos sítios metálicos.

A reação de hidrogenação/hidrogenólise foi conduzida sob um fluxo contínuo de uma carga de glicerina em hidrogênio (H<sub>2</sub>). A glicerina foi introduzida na corrente gasosa de hidrogênio e sobre o leito catalítico através de uma bomba injetora. Os produtos foram analisados por um cromatógrafo a gás equipado com uma coluna capilar de metil-silicone de 50 m e um detector de ionização de chama (DIC), acoplado em linha com a unidade de teste catalítico.

Os parâmetros de conversão e seletividade do catalisador contendo 5% de paládio suportado em alumina foram avaliados frente aos testes catalíticos a 300°C, variando a velocidade espacial da carga com o objetivo de maximizar a produção de propeno.

A influência da velocidade espacial (WHSV) sobre a seletividade dos produtos formados foi realizada aplicando-se valores compreendidos entre 4,8 e 6,4 h<sup>-1</sup>.

Nas melhores condições reacionais utilizadas, a

conversão de glicerina foi de 100%. Os produtos detectados foram metano, etano, propano e propeno. A variação da temperatura de 300°C para 325°C altera a seletividade sendo mantida a mesma razão molar H<sub>2</sub>/glicerina (figuras 1 e 2).

Já a figura 3 mostra os resultados de conversão e seletividade com o catalisador de 5% de paládio em alumina na temperatura de reação de 350°C e razão molar H<sub>2</sub>/glicerina de 1:60, ocorrendo uma mudança na seletividade dos produtos.

A figura 4 mostra os resultados de conversão e seletividade para a hidrogenação/hidrogenólise da glicerina sobre o catalisador contendo 5% de rutênio suportado em alumina. Neste caso, metano, etano e acetaldeído foram os produtos principais. As figuras 5 e 6 mostram os resultados de conversão e seletividade para a hidrogenação/hidrogenólise da glicerina sobre o catalisadores contendo 1% de paládio e 5% de rutênio suportado em carvão pó ativo, e por último o catalisador contendo 5% de paládio suportado em carvão pó ativo, respectivamente.

### Reivindicações

1. Processo de hidrogenação/hidrogenólise de uma carga de glicerina ou glicerol em que a referida reação ocorre na presença de catalisadores metálicos suportados, através da  
5 adição da glicerina ou glicerol na corrente gasosa de hidrogênio e sobre o leito catalítico, através de uma bomba injetora, **caracterizado pelo fato de** compreender as seguintes etapas:
- a) pré-tratamento do catalisador para a ativação na faixa  
10 de temperatura compreendida entre 150 e 700°C;
  - b) monitoramento da temperatura reacional entre 200 e 550°C;
  - c) utilização de pressão na faixa compreendida entre 0 e 200 kgf/cm<sup>2</sup>;
  - 15 d) adição da glicerina através de uma bomba injetora com uma relação molar glicerina/H<sub>2</sub> compreendida entre 1:1000; e
  - e) utilização de uma velocidade espacial compreendida entre 0,1 e 100 h<sup>-1</sup>, visando a conversão da glicerina.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado**  
20 **pelo** fato de que na etapa a) o pré-tratamento do catalisador é realizado preferencialmente numa faixa de temperatura compreendida entre 250° e 550°C.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado**  
**pelo** fato de que na etapa b) a temperatura reacional está



compreendida preferencialmente numa faixa de temperatura entre 225° e 350°C.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que na etapa c) a pressão está compreendida  
5 preferencialmente entre 0,01 e 10 kgf/cm<sup>2</sup>.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que na etapa d) a relação molar glicerina/H<sub>2</sub> está preferencialmente compreendida entre 1:30 e 1:240.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado**  
10 **pelo** fato de que na etapa e) a velocidade espacial está mais especificamente compreendida entre 2,0 e 20 h<sup>-1</sup>.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de utilizar glicerina obtida através de processos de transesterificação de óleo  
15 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  
20 oriundo de esgoto doméstico ou industrial, sendo que em todos os casos a glicerina é previamente neutralizada antes da hidrogenação/hidrogenólise.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado pelo** fato da conversão da glicerina

ser a compostos oxigenados e hidrocarbonetos contendo de 1 a 3 átomos de carbono, preferivelmente propeno, propano, propilenoglicol, etilenoglicol, acetol ( $\alpha$ -hidroxi-acetona), acetona, acetaldeído, etanol, etano e metano, entre outros.

5 9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato dos produtos estarem compreendidos na faixa entre 10 e 100%.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da referida carga de glicerina  
10 poder estar na forma de solução aquosa em proporções compreendidas entre 30-100% em peso de glicerina.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo** fato da reação de hidrogenação ocorrer em um sistema onde o catalisador  
15 esteja num sistema de leito fixo no reator.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado pelo** fato dos metais de transição suportados no catalisador pertencerem ao grupo VIII-B da tabela periódica dos elementos, preferencialmente paládio,  
20 rutênio, níquel e ródio.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, **caracterizado pelo** fato dos suportes utilizados serem preferencialmente carvão ativo em pó, aluminosilicatos, aluminas, argilas, zeólitas e peneiras

moleculares.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, **caracterizado pelo** fato do metal estar presente na formulação do catalisador numa faixa compreendida entre 5 0,2-10% em peso, preferencialmente, entre 1-5% em peso no catalisador metálico.

Figura 1

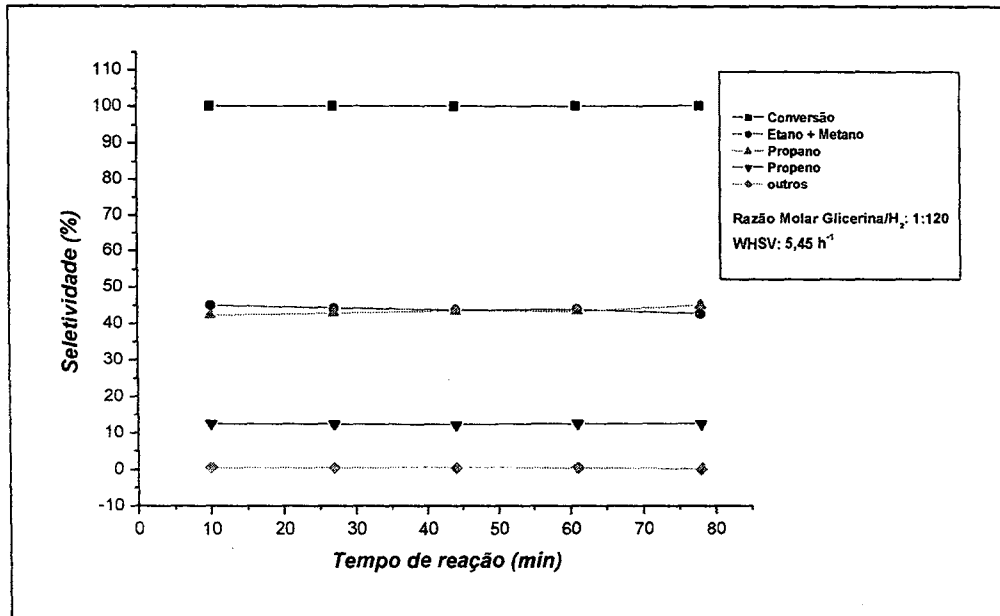


Figura 2

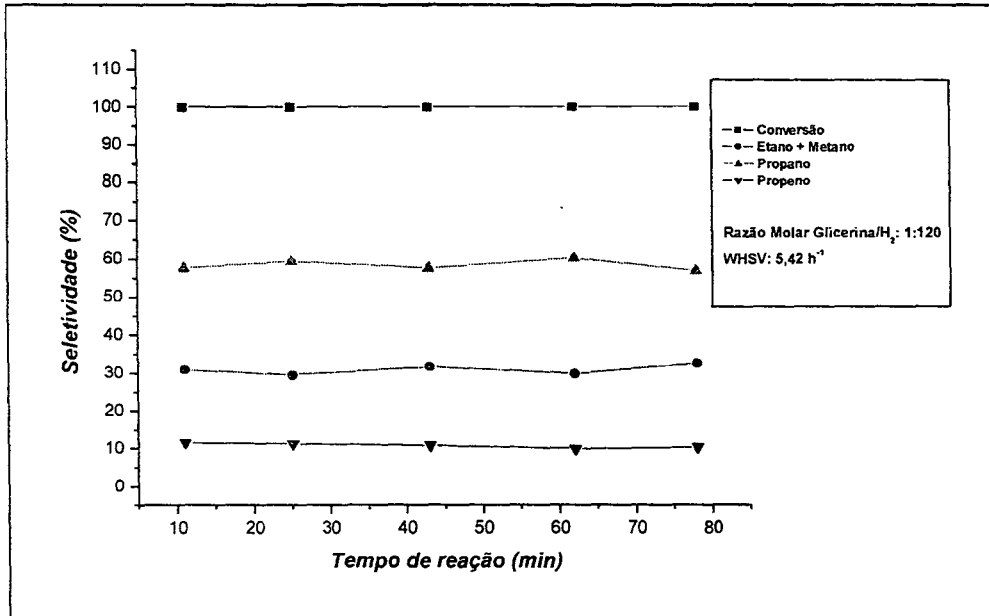


Figura 3

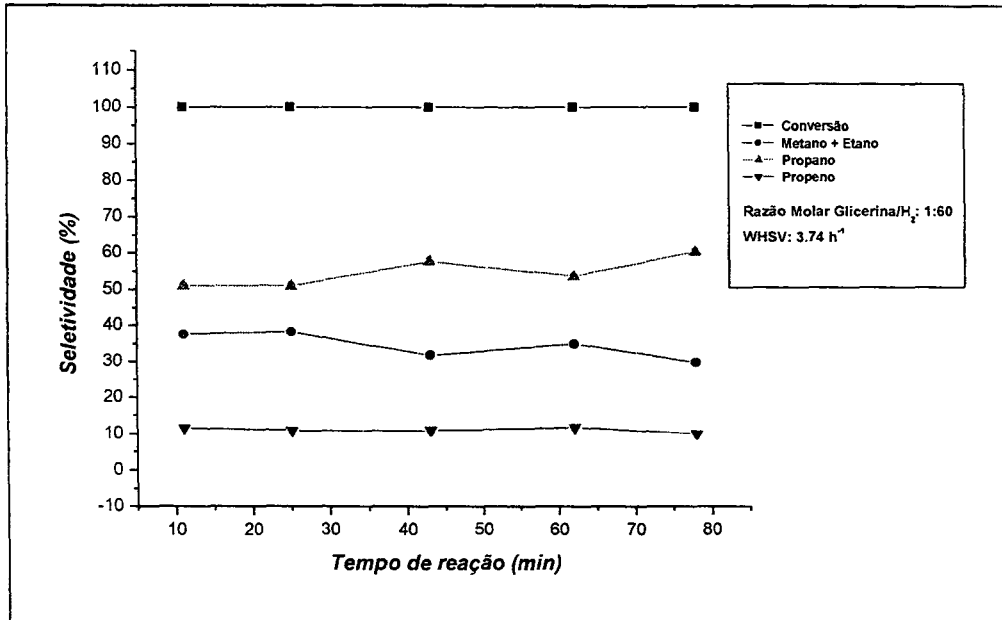


Figura 4

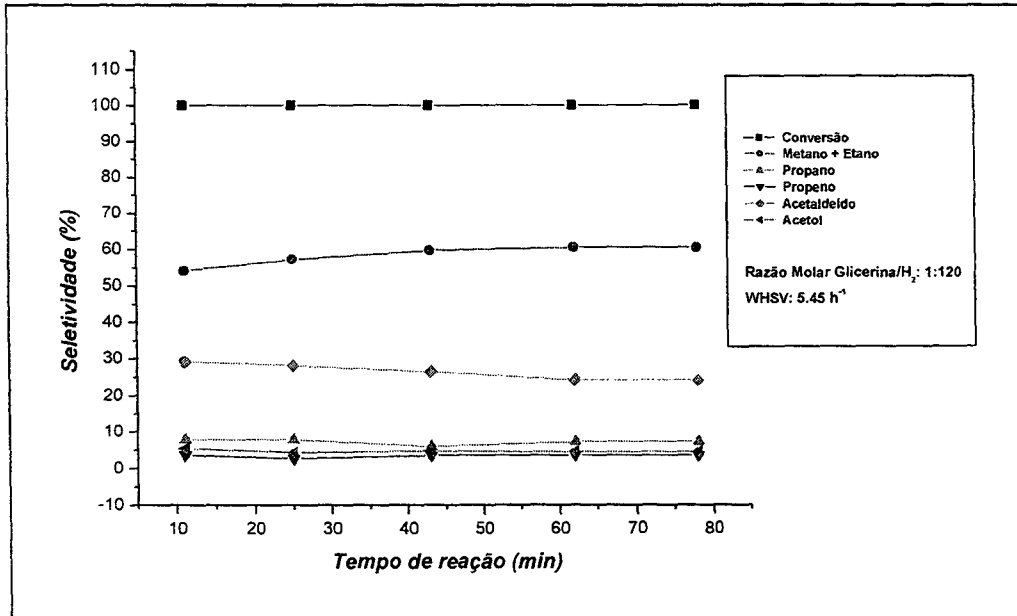


Figura 5

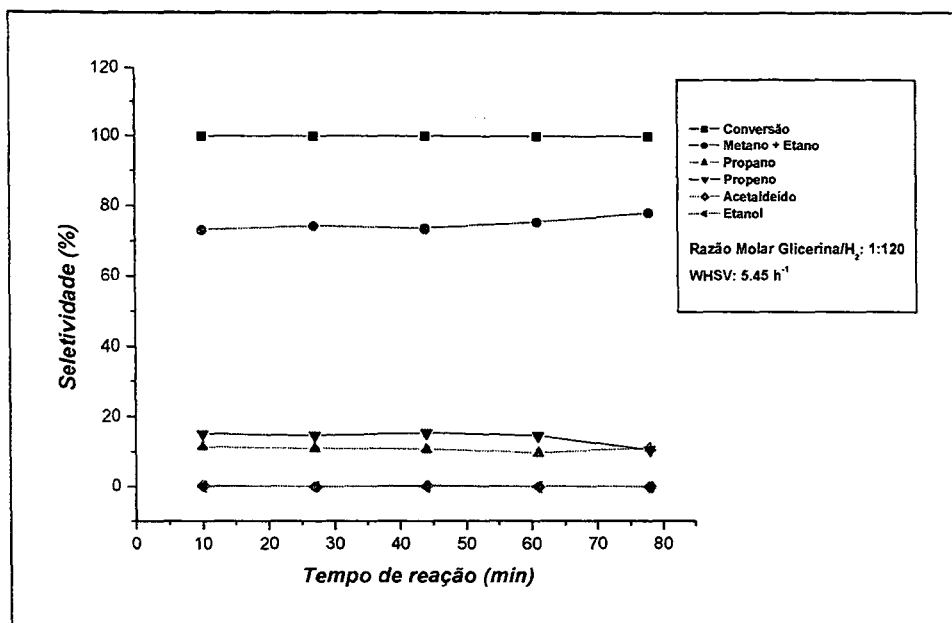
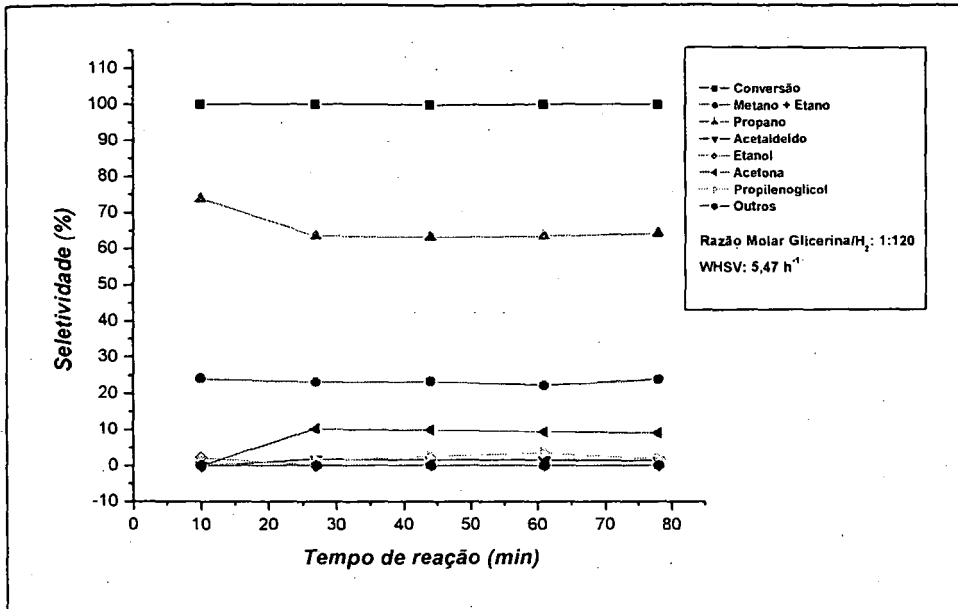




Figura 6



Resumo da Patente de Invenção para: "PROCESSO CATALÍTICO PARA A TRANSFORMAÇÃO DE GLICERINA EM INSUMOS PARA O SETOR PETROQUÍMICO".

A presente invenção se refere a um processo catalítico de hidrogenação/hidrogenólise de glicerol ou glicerina a compostos oxigenados e hidrocarbonetos contendo de 1 a 3 átomos de carbono, utilizando catalisadores metálicos suportados à base de metais do grupo VIII-B da tabela periódica dos elementos, os quais foram suportados por técnicas convencionais sobre materiais de alta área específica, como carvão ativo em pó, alumino-silicatos, aluminas, argilas, zeólitas e peneiras moleculares.