

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

(21) **PI0806066-5 A2**



* B R P I 0 8 0 6 0 6 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 06/11/2008
(43) Data da Publicação: 21/09/2010
(RPI 2072)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 41/16
C07C 43/13
C07C 43/32
C10L 1/02
A61K 31/075

(54) Título: **PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA POR REAÇÃO COM UM AGENTE ETÉRIFICANTE**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Bianca Peres Pinto, Claudio José de Araújo Mota, Valter Luiz da Conceição Gonçalves

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉTERES DA GLICERINA POR REAÇÃO COM UM AGENTE ETÉRIFICANTE. A presente invenção descreve um processo de obtenção de éteres da glicerina, utilizando catalisadores ácidos heterogêneos, a partir da glicerina bruta neutralizada, obtida de processos de produção de biodiesel. No presente processo de eterificação, os éteres da glicerina são produzidos pela reação da glicerina com agentes eterificantes que apresentem cadeia hidrocarbônica contendo de um a vinte átomos de carbonos (C-1 a C-20). A cadeia pode ser alifática, linear ou ramificada, saturada ou insaturada, podendo ser também cíclicas ou aromáticas. Os agentes eterificantes podem ser álcoois primários, secundários ou terciários com cadeias ramificadas ou não ramificadas, alifáticas ou cíclicas; olefinas; e éteres contendo entre 2 a 20 átomos de carbono; assim como uma mistura de agentes eterificantes. Além disso, os éteres da glicerina descritos na presente invenção têm aplicação em misturas com combustíveis, em especial a gasolina, o querosene de aviação, o óleo diesel e o biodiesel.

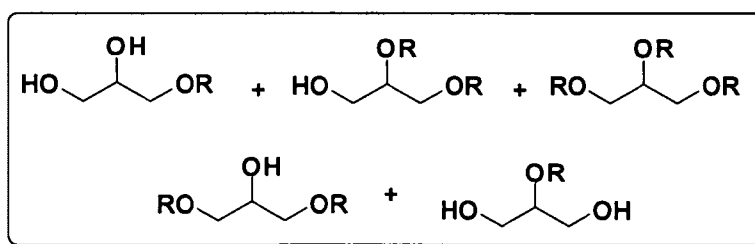


Relatório Descritivo

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉTERES DA GLICERINA POR REAÇÃO COM UM AGENTE ETÉRIFICANTE

5 Campo da Invenção

A presente invenção está relacionada a um processo de obtenção de éteres da glicerina, através da reação com agentes eterificantes, como álcoois, olefinas e éteres, e utilização de catalisadores ácidos heterogêneos com diferentes estruturas e características fisico-químicas. O processo se refere à
10 utilização da glicerina bruta, oriunda de processos de produção de biodiesel, após um processo de neutralização com ácidos. Na presente reação de eterificação os éteres são produzidos pela reação da glicerina bruta neutralizada, glicerina loira ou ainda utilizando a glicerina pura, na presença de um agente eterificante com cadeia hidrocarbônica contendo de um a vinte
15 átomos de carbonos (C-1 a C-20), na presença de catalisadores ácidos heterogêneos. Os éteres da glicerina considerados nesta invenção possuem fórmulas gerais ilustradas abaixo:



20

O grupo R representa uma cadeia hidrocarbônica contendo de 1 a 20 átomos de carbono. A cadeia pode ser alifática, linear ou ramificada, saturada ou insaturada, podendo ser também ciclo-alifática, ou aromática.

Antecedentes da Invenção

25

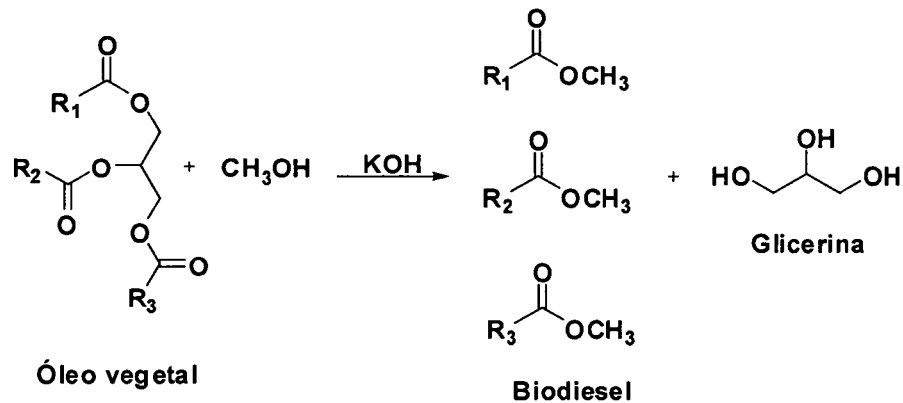
A crescente preocupação com o aquecimento global neste início do século XXI incentiva as discussões sobre novas fontes de energia. As mudanças climáticas induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis

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 do petróleo, que, juntamente com o carvão e o gás natural, representa 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 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.

Dentre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel, que é composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em até 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em cerca de 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxidos de enxofre. 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 o esquema 1:



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

Para cada 90m³ de biodiesel produzidos por transesterificação de óleos vegetais são formados aproximadamente 10m³ de glicerina.

5 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.

10 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 em misturas com combustíveis, como a gasolina. Entretanto, a eterificação desta molécula leva a obtenção dos éteres correspondentes, que possuem propriedades físico-químicas compatíveis para a adição em combustíveis como a gasolina, o querosene de aviação e o óleo diesel, além de servir como aditivo para o próprio biodiesel, tornando-se assim, uma boa opção para o aproveitamento da glicerina oriunda de processos de produção de biodiesel, sobretudo aqueles que utilizam a transesterificação por rota alcalina ou ácida.

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

Clacens, J.M.; Pouilloux, Y. e Barrault, J. *Appl. Catal.* 227, (2002) 181-190, estudaram a impregnação do catalisador mesoporoso MCM-41 com césio para obter di, tri e poligliceróis, encontrando uma seletividade de 90% (di+trigliceróis). Os resultados foram melhores quando comparados a processos homogêneos.

Behr e Obendorf *Eng. Life Sci.* 2, (2003), 185-189, desenvolveram uma técnica para produzir terc-butil éter de glicerol. A reação foi feita sob agitação, num reator mantido a 90°C utilizando razão molar de isobuteno/glicerol igual a 2:1. O ácido para-tolueno-sulfônico foi o melhor catalisador para a eterificação do glicerol com isobuteno. Em 40 minutos de reação mono, di e tri-éteres de glicerol foram formados. Após um total de 3 horas de reação o rendimento da mistura foi aproximadamente 45% di-éter, 30% de mono-éter e 5% de glicerol não convertido.

Klepacova et al. *Pet. Coal* 45 (2003). 54-57 e *Appl. Catal. A* 294 (2005), 141-147 estudaram a eterificação do glicerol com isobutileno e terc-butil álcool utilizando resinas de troca-iônica ácidas, comparando os resultados com duas zeólitas de poros largos, H-Y e H-Beta. Quando compararam as conversões e seletividade do glicerol ao di e tri-terc-butil-éter usando resinas macroreticulares e de troca iônica na forma gel, eles observaram que as resinas macroreticulares na forma seca são mais ativas como catalisadores para reação de eterificação com isobutileno, por causa do largo diâmetro dos poros. Também observaram que terc-butil álcool como agente alquilante não é satisfatório, porque o catalisador é desativado em função da água formada. O melhor resultado foi 100% de conversão da terc-butilação do glicerol usando isobutileno, com seletividade ao di e tri-éter em torno de 92%, utilizando resina macroreticular de troca-iônica ácida.

Aubry et al. *Green Chem.* 8, (2006) 822-830 sintetizaram mono-éteres de glicerol a partir de 1,2-isopropilideno de glicerol, hidróxido de potássio e diferentes bromoalcanos. Estes monoéteres de glicerol podem ser utilizados como solventes, bem como surfactantes, podendo substituir o etileno ou propilenoglicol.

Karinen e Krause Appl. Catal. A 306, (2006) 128-133, otimizaram as condições de reação entre glicerol e isobuteno, variando as condições de reação. Quando o glicerol é eterificado com isobutileno, alguns ou todos os grupos hidroxila da molécula de glicerol reagem. Dessa forma, dependendo da extensão da eterificação, os seguintes éteres podem ser formados: dois monoéteres monossustituídos (3-terc-butoxi-1,2-propanodiol e 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol), dois diéteres dissustituídos (2,3-di-terc-butoxi-1-propanol e 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol) e um triéster trissustituído (1,2,3-tri-terc-butoxi-propano).

10 Barrault et al. Green Chem. 10, (2008) 164-167, investigaram a eterificação catalítica da glicerina utilizando 1-fenil-1-propanol e catalisadores heterogêneos (sílica suportada com grupos sulfônicos) e homogêneos (ácido para-toluenosulfônico e ácido metanosulfônico) formando monoéteres.

O estudo da técnica também contempla alguns documentos relacionados ao processo de obtenção e aplicação dos referidos éteres da glicerina, porém sem antecipar ou sugerir os objetos da presente invenção.

15 O documento americano WO 2007113776, de titularidade da The Procter & Gamble Company, Ohio, (USA), e intitulada "Processes for converting glycerol to glycerol ethers" descreve um processo de conversão de glicerina a alquil éteres na presença de catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis utilizando uma planta piloto com reatores em série. A razão molar utilizada de glicerina para os álcoois é de 1:30 e a temperatura utilizada foi na faixa de 70 -250°C.

20 O documento brasileiro PI 070063-4, de titularidade da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, (BR), e intitulada "Processos de Eterificação da Glicerina e Aditivos para Combustíveis" descreve a metilação da glicerina com halogenetos e sulfato de metila, buscando preparar o produto trimetilado. O procedimento geral consistiu em reagir a glicerina com solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados a hidroxila, e na seqüência reagiu-se com halogeneto ou sulfato de metila, sob condições de refluxo,

usando-se quantidades molares para trimetilação. O produto trimetilado foi obtido em 100% de seletividade após cerca de 90 minutos de reação.

O documento americano WO 973993, de titularidade Henkel Corporation, (USA), e intitulada "Process for making alkyl ether glycerols", também descreve uma outra metodologia para a preparação de éteres da glicerina utilizando catalisadores metálicos para a formação dos éteres da glicerina.

O documento europeu EP 94586, de titularidade Ono Pharmaceutical Co., Ltd., Japan, (JP), e intitulada "Glycerol derivatives and their pharmaceutical composition", também descreve uma outra metodologia para a preparação de éteres da glicerina e tioéteres de glicerina através da síntese de orto-benzil-glicerol que é clivado e convertido ao derivado do éter tetra-hidropirano, o qual é tratado com halogenetos de alquila para obtenção dos éteres de glicerina.

O documento europeu EP 0649829, de titularidade da Fina Research S.A. Bélgica, (BE), e intitulada "Process for the production of glycerol ethers", descreve um outro método para a produção, em uma única etapa, de terc-alquil éteres de glicerina a partir de olefinas e glicerol, na presença de um catalisador zeolítico ácido, em que a razão Si / Al atômica é superior a 5.

O documento russo SU 1188162, de titularidade da Irkutsk Institute of Organic Chemistry, USSR, (SU), e intitulada "Glycerol trivinyl ether", descreve um outro método para a produção, em uma única etapa, trivinil éter de glicerina que é obtido pela reação da glicerina com Diazometano (CH_2N_2) na faixa de temperatura de 120-140 °C e pressão de 10-12 atm de pressão de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, na presença de NaOH. A razão de glicerina: CH_2N_2 : NaOH utilizada foi 1:4-5:0.007-0.04.

O documento polonês PL 110059, de titularidade da Politechnika Wroclawska, Pol., (PL), e intitulada "Glycerol mono- and diisopropyl ethers", descreve mais um método de obtenção de éteres de glicerina, onde os éteres foram preparados através da reação entre a glicerina e álcool isopropílico ou propileno na presença dos catalisadores Wofatit Y-15 ou KPS. A reação foi

realizada em uma autoclave na temperatura de 120°C e a duração da reação foi de 5 horas, levando a obtenção de uma mistura.

O documento americano US 5476971, de titularidade da ARCO Chemical Technology, L.P., USA, (US), e intitulada "Preparation of glycerol di-
5 tertiary-butyl ether from isobutylene and glycerol", descreve um outro processo de obtenção dos éteres da glicerina, através da reação em fase gasosa onde a glicerina entra em contato com isobutileno, gerando um produto contendo principalmente 2-(1,2-di-tert-butoxi)-2-metilpropano.

O documento alemão DE 102007023942, de titularidade da BASF A.-G.,
10 Germany, (DE), e intitulada "Preparation of glycerin alkyl ethers by reacting glycerin with alkene in presence of alkanesulfonic acid", descreve uma outra reação onde a glicerina é reagida com alquenos contendo de 4 a 6 átomos de carbono na presença de catalisadores ácidos alqueno-sulfônicos. A reação ocorre na faixa de temperatura de 50-120°C e numa pressão que varia entre 1-
15 20 bar. A reação apresenta a seguinte seletividade: 36,7% de mono-éter, 30,3% di-éter, 4,7% tri-éter, restando ainda 7,4% glicerina no meio reacional.

O documento francês FR 2866653, de titularidade da Institut Francais du Petrole, França, (Fr), e intitulada "Transesterification of glycerides with
20 etherification of byproduct glycerin with alkenes for manufacture of two biofuels", descreve um outro processo de obtenção dos éteres da glicerina, através da eterificação da glicerina com excesso de olefinas C4-C12 na presença do catalisador Amberlyst 15, para produzir a correspondente mistura de mono-éter, di-éter e tri-éter de glicerina.

O documento alemão DE 4118568, de titularidade da Henkel K.-G.a.A.,
25 Germany, (DE), e intitulada "Process for preparation of glycerin ethers", descreve um processo de obtenção de éteres da glicerina através da utilização de uma solução 50% de NaOH como base para desprotonação da glicerina seguida de aquecimento de 150-190°C de temperatura e pressão reduzida para retirada de água. Ao meio é adicionado durante 7 horas sulfato de dodecil
30 de sódio (28% solução aquosa) na temperatura de 150-220°C, sob pressão de 400mbar, para obtenção do éter.

Sumário da Invenção

O primeiro objeto da presente invenção se trata de um processo de obtenção de éteres da glicerina através da adição de um agente eterificante sobre a glicerina, na presença de catalisador; processo esse que ocorre sob na
5 temperatura e pressão adequadas, em um intervalo de tempo compreendido entre 1 e 24 horas, variando de acordo com a temperatura de reação empregada.

Um outro objeto desta invenção se trata do uso dos éteres de glicerina obtidos pelo processo aqui descrito, na formação de misturas com
10 combustíveis em geral, em especial a gasolina, o querosene de aviação, o óleo diesel, o biodiesel e outros combustíveis orgânicos, com o intuito de melhorar as características do combustível.

É ainda um uso dos éteres de glicerina obtidos pelo processo aqui descrito como aditivo em combustíveis; tais como o óleo diesel e biodiesel;
15 gasolina, querosene de avião e outros combustíveis orgânicos.

O último objeto desta invenção se trata do uso dos éteres de glicerina obtidos pelo conforme o primeiro objeto desta invenção, na indústria farmacêutica e na indústria química.

Descrição das Figuras

A **Figura 1** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de
20 eterificação da glicerina com metanol e etanol na presença de zeólita beta. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-metoxi 1,2-propanodiol e 2-metoxi 1,3-propanodiol no caso de reação com metanol; seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com etanol (□)
25 seletividade ao 1,2-dimetoxi 3-propanol e 1,3-dimetoxi 2-propanol no caso de reação com metanol; seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com etanol.

A **Figura 2** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de
30 eterificação da glicerina com metanol e etanol na presença de zeólita mordenita. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-metoxi 1,2-propanodiol e 2-

metoxi 1,3-propanodiol no caso de reação com metanol; seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com etanol (□) seletividade ao 1,2-dimetoxi 3-propanol e 1,3-dimetoxi 2-propanol no caso de reação com metanol; seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com etanol.

5 A **Figura 3** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de eterificação da glicerina com metanol e etanol na presença de argila K-10. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-metoxi 1,2-propanodiol e 2-metoxi 1,3-propanodiol no caso de reação com metanol; seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com etanol; (□) seletividade ao 1,2-dimetoxi 3-propanol e 1,3-dimetoxi 2-propanol no caso de reação com metanol; seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com etanol.

10 A **Figura 4** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de eterificação da glicerina com metanol e etanol na presença de ácido nióxico. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-metoxi 1,2-propanodiol e 2-metoxi 1,3-propanodiol no caso de reação com metanol; seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com etanol; (□) seletividade ao 1,2-dimetoxi 3-propanol e 1,3-dimetoxi 2-propanol no caso de reação com metanol; seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com etanol.

15 A **Figura 5** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de eterificação da glicerina com metanol e etanol na presença HZSM-5. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-metoxi 1,2-propanodiol e 2-metoxi 1,3-propanodiol no caso de reação com metanol; seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com etanol; (□) seletividade ao 1,2-dimetoxi 3-propanol e 1,3-dimetoxi 2-propanol no caso de reação com metanol; seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com etanol.

A **Figura 6** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de esterificação da glicerina com metanol e etanol na presença de HUSY. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-metoxi 1,2-propanodiol e 2-metoxi 1,3-propanodiol no caso de reação com metanol; seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com etanol; (□) seletividade ao 1,2-dimetoxi 3-propanol e 1,3-dimetoxi 2-propanol no caso de reação com metanol; seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com etanol.

A **Figura 7** mostra o gráfico da distribuição dos produtos da reação de esterificação da glicerina com éter etílico, isopropanol e t-butanol na presença de HBETA. (▣) conversão; (■) seletividade ao 3-etóxi 1,2-propanodiol e 2-etóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com éter etílico; seletividade ao 3-isopropóxi 1,2-propanodiol e 2-isopropóxi 1,3-propanodiol no caso de reação com isopropanol; seletividade ao 3-t-butóxi 1,2-propanodiol e 2-t-butóxi-1,3-propanodiol no caso de reação com t-butanol; (□) seletividade ao 1,2-dietóxi 3-propanol e 1,3-dietóxi 2-propanol no caso de reação com éter etílico; seletividade ao 1,2-diisopropóxi 3-propanol e 1,3-diisopropóxi 2-propanol no caso de reação com isopropanol; seletividade ao 1,2-dit-butóxi 3-propanol e 1,3-dit-butóxi 2-propanol no caso de reação com t-butanol.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção descreve um processo de obtenção de éteres da glicerina através da adição de um agente esterificante numa razão molar da ordem de 1:1 a 1:15 entre o agente esterificante/glicerina, na presença de catalisador, que ocorre em uma temperatura compreendida entre 60 e 300 °C, sob pressão adequada, num intervalo de tempo compreendido entre 1 e 24 horas, variando de acordo com a temperatura de reação empregada.

Para a presente invenção, a glicerina pode ser oriunda de processos de transesterificação de 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

industrial; podendo ser glicerina pura, glicerina destilada, glicerina biodestilada, glicerina de grau farmacêutico, glicerina branca e/ou, preferencialmente, glicerina loira. A glicerina bruta dos processos de transesterificação de óleos vegetais por catálise básica possui alcalinidade, devido ao catalisador básico, usualmente o hidróxido de sódio ou potássio, estar dissolvido na fase glicerínica. Sendo assim, este material deve ser neutralizado com ácidos antes de ser utilizado nas reações de esterificação descritas nesta invenção. O tratamento ácido da glicerina bruta, com a conseqüente neutralização de sua alcalinidade, leva a um produto usualmente conhecido como glicerina loira.

10 Ainda de acordo com esta invenção, agentes esterificantes são aqueles agentes capazes de proporcionar a remoção do hidrogênio de uma ou mais hidroxilas presentes na cadeia da glicerina, adicionado em seu lugar uma cadeia hidrocarbônica contendo entre 1 a 20 átomos de carbono, de acordo com o agente esterificante empregado; podendo ser tais agentes esterificantes compreendidos do grupo contendo álcoois primários, secundários ou terciários com cadeias ramificadas ou não ramificadas, alifáticas ou cíclicas; olefinas; e éteres contendo entre 2 a 20 átomos de carbono; assim como uma mistura de agentes esterificantes.

20 Preferencialmente, nesta invenção são empregados álcoois primários com cadeia hidrocarbônica contendo entre 1 a 4 átomos de carbono; a olefina é o isobuteno; e o éter contém até 4 átomos de carbono, ou uma mistura dos mesmos, mais preferencialmente ainda, os álcoois empregados por esta invenção são o metanol e/ou etanol, e o éter é o éter etílico.

25 Os catalisadores empregados no processo de esterificação desta invenção são todos aqueles conhecidos pelo homem da arte, tais como catalisadores homogêneos e heterogêneos. Preferivelmente, são empregados na presente invenção catalisadores ácidos heterogêneos, como por exemplo, zeólitas, peneiras moleculares, argilas, ácido nióbio, fosfato de nióbio, sílica, sílica suportada, ácido para-tolueno-sulfônico e ácido metano-sulfônico, sendo mais preferencialmente ainda empregados catalisadores do tipo: Zeólita Beta com razão molar Silício-Alumínio na faixa de (Si/Al= 2 – 100), Zeólita Mordenita com

razão molar Silício-Alumínio na faixa de ($\text{Si/Al} = 2 - 100$), Zeólita Y com razão molar Silício-Alumínio na faixa de ($\text{Si/Al} = 1 - 50$), Zeólita ZSM-5 com razão molar Silício-Alumínio na faixa de ($\text{Si/Al} = 2 - 150$), entre outros aluminossilicatos cristalinos, argilas como a K-10 (montmorilonita), Ácido Nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e Fosfato de Nióbio.

No processo de eterificação da glicerina objeto desta invenção os catalisadores são empregados em uma quantidade variando entre 1 a 70% de peso do catalisador em relação à massa de glicerina empregada.

O processo de eterificação da glicerina objeto desta invenção ocorre preferencialmente entre 3 a 8 horas, sob pressão autógena e temperatura compreendida entre 150 e 200 °C.

A razão molar entre o agente eterificante e a glicerina empregada pelo processo desta invenção é da ordem de 1:1 a 15:1. Preferencialmente, a razão molar utilizada fica compreendida entre 6:1 a 9:1, variando de acordo com a natureza do agente eterificante empregado. O rendimento do processo aqui descrito se encontra na ordem de 10% a 100% de éteres de glicerina.

Opcionalmente, é desejável que os catalisadores empregados no processo de eterificação aqui descrito, sejam submetidos a um pré-tratamento, com objetivo de purificação e/ou secagem, antes de serem utilizados, aumentando assim sua eficiência.

O pré-tratamento dos catalisadores desta invenção pode ser realizado de uma forma conhecida por um especialista nesta área técnica, preferivelmente, o pré-tratamento ocorre por aquecimento do catalisador.

O processo de eterificação da glicerina objeto desta invenção, pode ser empregado na produção de quaisquer éteres de glicerina; preferencialmente, este processo pode ser empregado na produção de éteres metílicos, etílicos, dimetílicos e dietílicos; como por exemplo: o 3-metoxi-1,2-propanodiol; 3-etoxi-1,2-propanodiol; 1,2-dimetoxi- 3-propanol; 1,2-dietoxi- 3-propanol; 2-metoxi-1,3-propanodiol; 2-etoxi-1,3-propanodiol; 1,3-dimetoxi- 2-propanol; 1,3-dietoxi- 2-propanol, além de outros éteres metílicos, etílicos, dimetílicos e dietílicos.

Um dos usos dos éteres de glicerina aqui descritos pode ser em misturas com combustíveis, em especial a gasolina, o querosene de aviação, o óleo diesel, o biodiesel e outros combustíveis orgânicos, sendo preferencialmente utilizados como aditivos para os mesmos combustíveis.

5 A mistura dos combustíveis com os éteres de glicerina produzidos de acordo com o processo desta invenção são capazes de melhorar as características do combustível, como por exemplo, aumentando a cetanagem para combustíveis tais como o óleo diesel, o biodiesel e outros combustíveis orgânicos; melhora da lubrificidade do óleo diesel e biodiesel; melhora das
10 propriedades de fluidez do diesel, biodiesel, gasolina; utilizados para melhoria nas propriedades de queima da gasolina e o aumento do índice de octanagem da gasolina.

É também um objeto desta invenção, aditivos produzidos à partir dos éteres produzidos de acordo com o processo descrito anteriormente, aditivos
15 estes que promovem benefícios como: aumento da cetanagem para combustíveis tais como o óleo diesel e biodiesel; melhora da lubrificidade do óleo diesel e biodiesel; melhora das propriedades de fluidez do diesel, biodiesel, gasolina; utilizados para melhoria nas propriedades de queima da gasolina, tal como aumento da octanagem desse combustível; usados em
20 misturas com combustíveis, podendo serem utilizados como aditivos em combustíveis como a gasolina, querosene de avião, diesel, o biodiesel e outros combustíveis orgânicos.

É ainda um objeto desta invenção o uso dos éteres de glicerinas é na indústria farmacêutica, mais precisamente na indústria de cosméticos, na
25 produção de sabões, sabonetes, cremes hidratantes, géis, pomadas e unguentos, bem como, os éteres de glicerina podem ser empregados na indústria química como solventes de nitroceluloses, resinas e plastificantes.

Os exemplos a seguir ilustram as concretizações obtidas pelos inventores, detalhando melhor a metodologia utilizada, mas não devem ser
30 empregados na limitação do escopo da presente invenção.

Exemplo 1

Em uma mufla ativou-se 96g de Zeólita Beta, com relação silício/alumínio de 16, numa temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1900 mL de álcool etílico (etanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do etanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 2

Em uma mufla ativou-se 96g de Zeólita Beta, com relação silício/alumínio de 16, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1400 mL de álcool metílico (metanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do metanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres metílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 3

Em uma mufla ativou-se 115g de Zeólita Mordenita, com relação silício/alumínio de 7, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1900 mL de álcool etílico (etanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este

processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do etanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 4

Em uma mufla ativou-se 115g de Zeólita Mordenita, com relação silício/alumínio de 7, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1400 mL de álcool metílico (metanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do metanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres metílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 5

Em uma mufla ativou-se 300g de Argila K-10, com relação silício/alumínio de 6,6, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1900 mL de álcool etílico (etanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do etanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a

espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 6

Em uma mufla ativou-se 300g de Argila K-10, com relação silício/alumínio de 6,6, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1400 mL de álcool metílico (metanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do metanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres metílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 7

Em uma mufla ativou-se 470g de Ácido Nióbico, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1900 mL de álcool etílico (etanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do etanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 8

Em uma mufla ativou-se 470g de Ácido Nióbico, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na

autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1400 mL de álcool metílico (metanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do metanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres metílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 9

Em uma mufla ativou-se 121g de Zeólita HZSM-5, com relação silício/alumínio de 14, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1900 mL de álcool etílico (etanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do etanol. Esta pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 10

Em uma mufla ativou-se 121g de Zeólita HZSM-5, com relação silício/alumínio de 14, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1400 mL de álcool metílico (metanol). Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Durante este processo, há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do metanol. Esta

pressão autógena é dependente do volume da autoclave utilizada e não influencia significativamente os resultados. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres metílicos da glicerina. Os produtos podem ser separados do meio reacional por destilação.

Exemplo 11

Em uma mufla ativou-se 96,15g de Zeólita Beta, com relação silício/alumínio de 14, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 1700 mL de éter etílico. Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos se destilam do meio reacional com auxílio de pressão reduzida.

Exemplo 12

Em uma mufla ativou-se 96,15g de Zeólita Beta, com relação silício/alumínio de 14, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 2500 mL de álcool isopropílico. Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Ao final, analisando-se a composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos se destilam do meio reacional com auxílio de pressão reduzida.

Exemplo 13

Em uma mufla ativou-se 96,15g de Zeólita Beta, com relação silício/alumínio de 14, numa faixa de temperatura entre 150 – 500°C. Após resfriamento, foram adicionados na autoclave, juntamente com o catalisador previamente ativado, 500g de glicerina e 3200 mL de álcool terc-butílico. Esta mistura foi aquecida entre 150 e 200°C por 5 horas. Ao final, analisando-se a

composição do meio reacional por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas, pode-se notar a formação dos éteres etílicos da glicerina. Os produtos se destilam do meio reacional com auxílio de pressão reduzida.

Reivindicações

- 5 1) Processo de obtenção de éteres da glicerina **caracterizado pela** adição de um agente eterificante, numa razão molar da ordem de 1:1 a 1:15 entre o agente eterificante/glicerina, na presença de catalisador, que ocorre sob temperatura entre 60 e 300 °C e pressão autógena, num intervalo de tempo compreendido entre 1 e 24 horas, variando de acordo com a temperatura de reação empregada.
- 10 2) Processo de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por se** empregar um agente eterificante compreendido do grupo contendo álcoois primários, secundários ou terciários, com cadeias ramificadas ou não ramificadas, alifáticas ou cíclicas; olefinas; e éteres, assim como uma mistura de agentes eterificantes.
- 15 3) Processo de acordo com a reivindicação 2 **caracterizado por se** empregar um álcool primário com cadeia hidrocarbônica contendo entre 1 a 20 átomos de carbono como agente eterificante.
- 20 4) Processo de acordo com a reivindicação 2 **caracterizado por se** empregar um éter com até 20 átomos de carbonos como agente eterificante.
- 25 5) Processo de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado por se** empregar catalisadores ácidos heterogêneos.
- 30 6) Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de preferencialmente se empregar a razão molar agente eterificante/glicerina entre 6:1 a 9:1.
- 7) Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de a temperatura reacional estar compreendida preferencialmente numa faixa entre 150° e 200°C.
- 8) Processo de acordo com o reivindicação 1, **caracterizado por** preferencialmente o processo ocorrer em um período entre 3 a 8 horas.
- 9) Processo de acordo com o reivindicado em 1, **caracterizado por se** empregar glicerinas oriundas de processos de transesterificação de

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 industrial; podendo ser glicerina pura, glicerina destilada, glicerina biodestilada, glicerina de grau farmacêutico, glicerina branca e/ou, preferencialmente, glicerina loira.

5 10) Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8 **caracterizado por** ser empregado na obtenção dos seguintes éteres metílicos, etílicos, dimetílicos e dietílicos.

10 11): Processo de acordo com a reivindicação 9 **caracterizado por** ser empregado na produção de: 3-metoxi-1,2-propanodiol; 3-etoxi-1,2-propanodiol; 1,2-dimetoxi- 3-propanol; 1,2-dietoxi- 3-propanol; 2-metoxi-1,3-propanodiol; 2-etoxi-1,3-propanodiol; 1,3-dimetoxi- 2-propanol e/ou 1,3-dietoxi- 2-propanol e outros éteres.

15 12) Uso de éteres de glicerina **caracterizados por** serem empregados em misturas com combustíveis como gasolina, querosene de aviação, óleo diesel e biodiesel.

20 13) Uso de éteres de glicerina de acordo com reivindicado em 10, **caracterizados por** serem empregados preferencialmente como aditivos em misturas com combustíveis como gasolina, querosene de aviação, óleo diesel e biodiesel.

25 14) Uso de éteres de glicerina **caracterizados por** serem empregados na indústria farmacêutica, mais precisamente na indústria de cosméticos, para a produção de sabões, sabonetes, cremes hidratantes, géis, pomadas e unguentos.

15) Uso de éteres de glicerina **caracterizados por** serem empregados na indústria química como solventes de nitroceluloses, resinas e plastificantes.

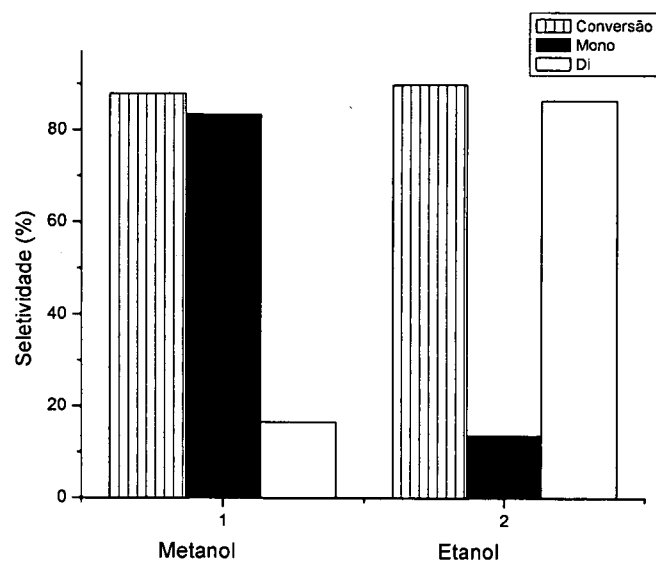
Figuras**Figura 1**

Figura 2

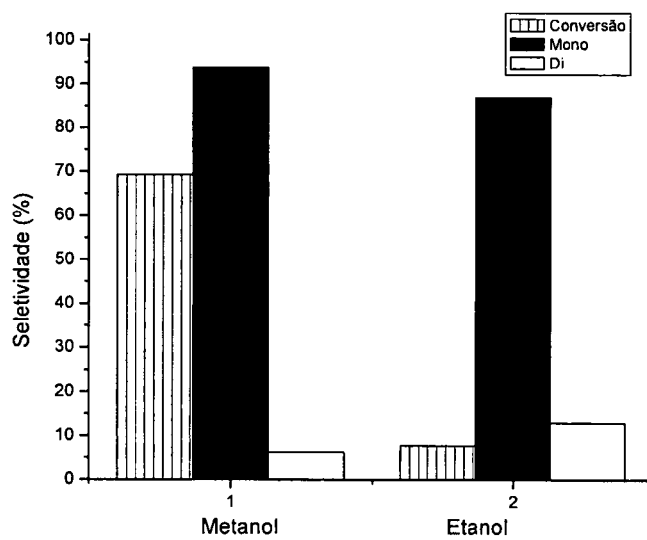


Figura 3

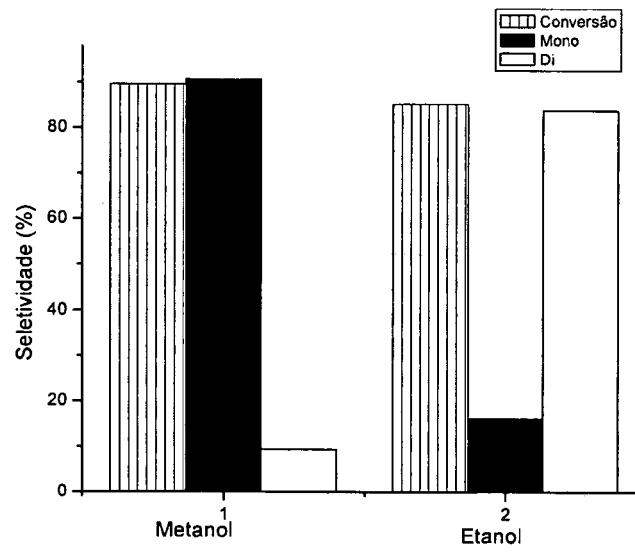


Figura 4

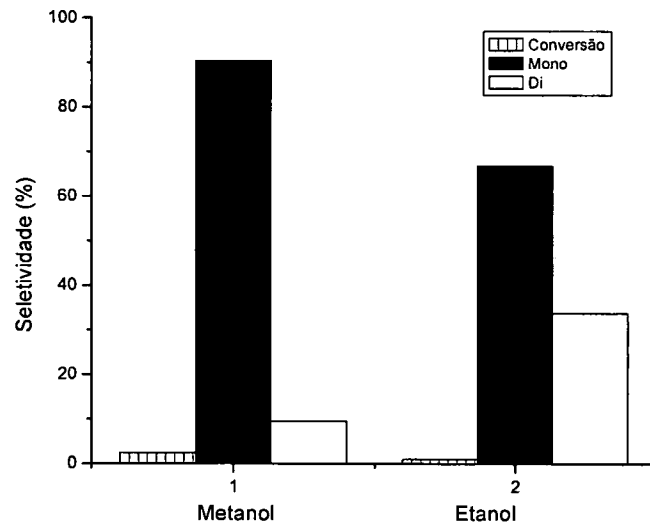


Figura 5

5

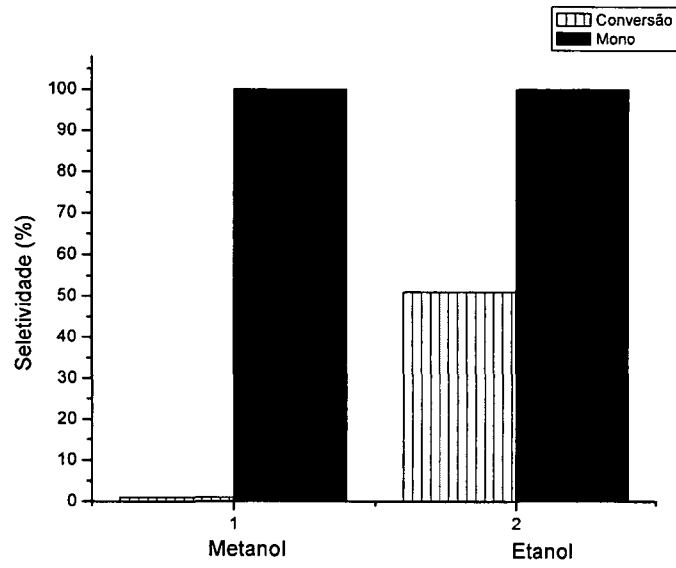


Figura 6

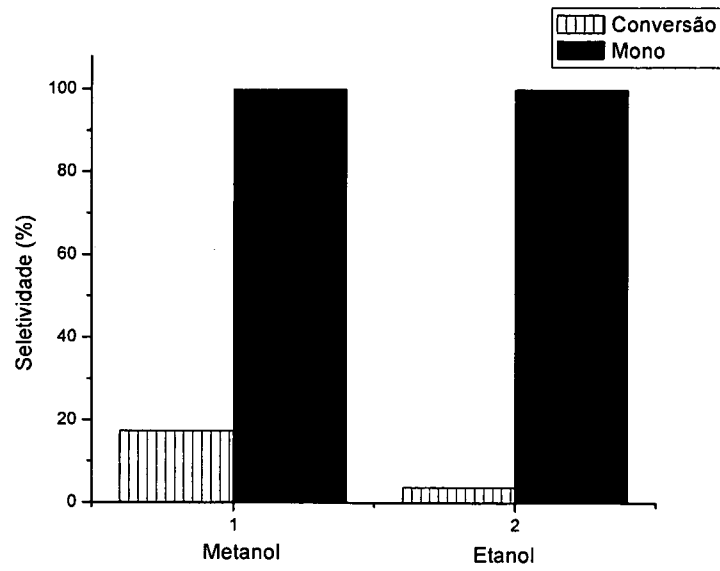
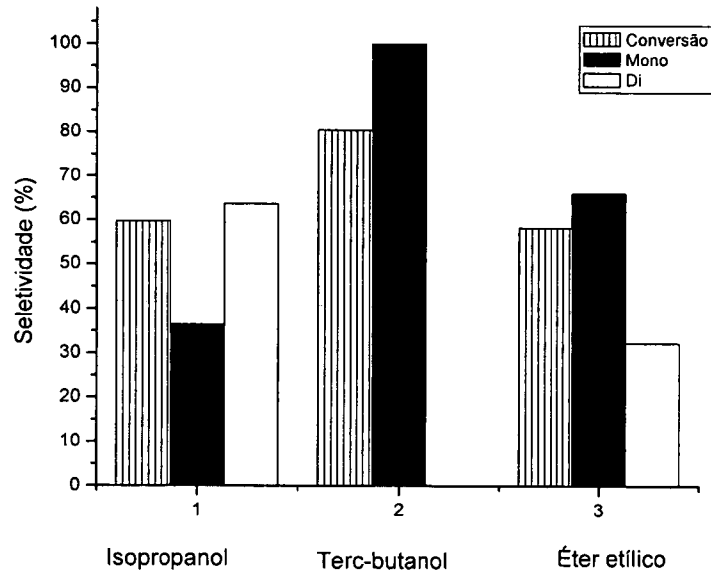


Figura 7



PI0806066-5

ResumoPROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉTERES DA GLICERINA POR REAÇÃO
COM UM AGENTE ETÉRIFICANTE

5

A presente invenção descreve um processo de obtenção de éteres da glicerina, utilizando catalisadores ácidos heterogêneos, a partir da glicerina bruta neutralizada, obtida de processos de produção de biodiesel. No presente processo de eterificação, os éteres da glicerina são produzidos pela reação da glicerina com agentes eterificantes que apresentem cadeia hidrocarbônica contendo de um a vinte átomos de carbonos (C-1 a C-20). A cadeia pode ser alifática, linear ou ramificada, saturada ou insaturada, podendo ser também cíclicas ou aromáticas. Os agentes eterificantes podem ser álcoois primários, secundários ou terciários com cadeias ramificadas ou não ramificadas, alifáticas ou cíclicas; olefinas; e éteres contendo entre 2 a 20 átomos de carbono; assim como uma mistura de agentes eterificantes. Além disso, os éteres da glicerina descritos na presente invenção têm aplicação em misturas com combustíveis, em especial a gasolina, o querosene de aviação, o óleo diesel e o biodiesel.

20