PRODUÇÃO DE CATALISADORES DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DA RECICLAGEM DE CATALISADORES UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

PRODUCTION OF SECOND GENERATION CATALYSTS THROUGH THE RECYCLING OF CATALYST USED TO PRODUCE BIODIESEL

DE BONI¹, Luis Alcides Brandini; PROCHNOW², Tânia Renata; OCÁCIA², Gilnei Carvalho

^{1,2,3} Universidade Luterana do Brasil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais · ULBRA. Av. Farroupilha, nº 8001, Prédio 29/203. CEP 92425-900, Canoas – RS, Brasil.

* e-mail: deboni@tchequimica.com

Received 12 December 2007; received in revised form 16 January 2009; accepted 19 January 2009

RESUMO

Este artigo descreve a metodologia utilizada para recuperar e reutilizar o catalisador utilizado na produção de um fluido combustível sintético obtido através da reação de transesterificação de sebo bovino com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio. O hidróxido de potássio, recuperado do subproduto da reação de transesterificação na forma de KH_2PO_4 foi convertido em KCl e posteriormente foi utilizado para produzir um catalisador (KOCH_3) utilizado na produção do biodiesel. O catalisador reciclado foi utilizado satisfatoriamente em uma reação de transesterificação, produzindo biodiesel e glicerina bruta.

Palavras-chave: *alcoólatos, catalisador, fluidos combustíveis sintéticos.*

ABSTRACT

This article describes the methodology used to recover and reuse the catalyst used in the production of a synthetic liquid fuel obtained by the transesterification reaction of beef tallow with an alcoholic solution of potassium hydroxide. The potassium hydroxide recovered from the transesterification reaction by-product in the form of KH_2PO_4 was converted into KCl and was subsequently used to produce a catalyst (KOCH_3) used in the production of biodiesel. The recycled catalyst was successfully used in a transesterification reaction producing biodiesel and crude glycerol.

Keywords: *alcoholates, catalyst, synthetic liquid fuels.*

Introdução

A produção de fluidos combustíveis sintéticos, biodiesel, através da reação de transesterificação é um processo bem descrito na literatura (RAMOS, 2006; Van Gerpen *et al.*, 2002; RABELO *et al.*, 2004), como demonstrado na Equação 1. Após a matéria-prima (sebo bovino) ser transesterificada com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio, a glicerina, subproduto característico desta reação e seus constituintes, é separada do biodiesel por decantação ou centrifugação e conduzida para tratamento adequado (De Boni^a, 2008)

A reação de transesterificação envolve o consumo de um catalisador, este trabalho estuda a possibilidade da recuperação/reciclagem deste catalisador e sua conversão em um catalisador de segunda geração.

De acordo com Schmittinger (2004) em 1984, o processo de célula de mercúrio respondeu por 45% da produção global de cloro. Nas próximas décadas a maioria das plantas de célula de cátodo de mercúrio serão desativadas ou convertidas à tecnologia de membranas. Somente as plantas voltadas para o fornecimento de produtos especiais, tais como, o hidróxido de sódio extremamente puro, o hidróxido de potássio e os alcoolatos usarão o processo de célula de cátodo de mercúrio no futuro.

Para Ravn (2003), o mercúrio é uma *commodity* e não um resíduo perigoso, possuindo inúmeras aplicações benéficas que agregam valor a sociedade e não será substituído em um futuro próximo.

Desenvolvimento

Considerando-se o seguinte padrão de siglas a ser utilizado nas equações que resumem os procedimentos para a reciclagem do catalisador: TG = triglicerídeos; DG = diglicerídeos; MG = monoglicerídeos; AGL = ácidos graxos livres; BD = biodiesel; GB = glicerina bruta; SB = sabões, GL = glicerina “loira”. Tais procedimentos estão resumidos através de suas respectivas equações.

1- Formação do catalisador a partir de um hidróxido, Equação 2 (Zadra, 2007):

2- Reação de transesterificação, a matéria-prima (sebo bovino) apresentava-se em condições diferentes das ideais, Equação 3 (De Boni^a, *et al.*, 2008).

3- Efetuou-se a hidrólise, com H_3PO_4 , da mistura dos produtos de interesse obtidos a partir da Equação 3, conforme a Equação 4.

4- Posteriormente foi realizada uma reação de dupla-troca entre KH_2PO_4 e CaCl_2 . O excesso de HCl foi neutralizado com KOH, Equação 5:

5- Eletrólise do KCl. Reação catódica (produção de amálgama¹) a partir de $\text{KCl}_{(\text{aq})}$, Equação 6:

A etapa 5 foi efetuada em um protótipo de reator desenvolvido no laboratório, conforme o esquema da Figura 1.

Figura 1 - Protótipo de reator

1 De acordo com Kerp e Buttger (2008) e Desch (2008), o mercúrio é capaz de formar inúmeros amálgamas com os metais, inclusive com o potássio, como: KHg , KHg_2 , KHg_3 , K_2Hg_9 , KHg_{10} , KHg_{12} , KHg_{14} . Em virtude do KHg_2 apresentar maior estabilidade o amálgama de mercúrio-potássio será representado desta forma.

Permitiu-se que reação da Equação 6 prosseguisse até a mudança de viscosidade do Hg^0 , observada experimentalmente através da agitação do reator. A medida em que mais KHg_2 era formado menor era a fluidez do cátodo de mercúrio.

6- Decomposição do amálgama, descrita na Equação 7:

Figura 2 - Decomposição do amálgama

A decomposição do amálgama, descrita na Equação 7, foi efetuada em um tanque preenchido com (1) metanol, (2) amálgama e (3) catalisador.

O término da decomposição foi determinado através da interrupção da formação de bolhas de gás que eram liberadas na superfície do catalisador.

7- Diluição do catalisador a partir do alcoolato, Equação 8:

Observar que na Equação 8 não ocorreu a formação de H_2O .

8- “Loop” de consumo/reciclagem. Repetiram-se as reações das equações 2 à 7.

O fluxograma da Figura 3, ilustra de forma resumida o processo de reciclagem do catalisador utilizado na produção do biodiesel, e sua conversão em um alcóxido (KOCH_3).

Resultados e Discussão

A produção de alcoolatos em nível de bancada foi um processo de fácil execução, todavia para uma escala maior são necessários controles rigorosos para evitar a perda do mercúrio, pois este é uma *commodity* de alto valor, e sua perda também tende a provocar certas perdas ambientais.

O desnudamento do KHg_2 é uma etapa lenta, sendo necessário utilizar catalisadores adequados para acelerar esta etapa, neste experimento foram utilizados catalisadores a base de carbono e ferro, talvez outros catalisadores facilitem o desnudamento. Esta etapa foi executada permitindo o pernoite do amálgama no tanque de decomposição (Figura 2).

O alcoolato obtido neste processo de reciclagem (KOCH_3) apresentou resultados satisfatórios ao efetuar com sucesso reações de transesterificação, conforme registrado na etapa 7 da Figura 3.

A nível de bancada ocorreu o desprendimento do gás hidrogênio, que ao se misturar com o ar, dependendo da proporção é um gás explosivo, além de ser um dos gases causadores do efeito estufa. Todavia se este processo fosse efetuado em uma escala maior, o hidrogênio poderia ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch ou no Processo Bergius (ULLMANN'S 2004), para a produção de biocombustíveis de segunda geração.

A substituição do metanol (CAS 67-56-1) (Oxford University^b, 2008) por etanol (CAS 64-17-5) (Oxford University^a, 2008) propicia a formação de etilato de potássio (CAS 917-58-8) (Chem Blink, 2008). Observando que o Brasil é um grande produtor de etanol este aspecto poderá ser melhor explorado.

Conclusões

A produção de alcoolatos a partir da reciclagem de catalisadores (KOH) já utilizados na produção do biodiesel é uma metodologia possivelmente interessante para o cenário nacional. Tendo em vista que o Brasil ainda não é autossuficiente na produção de catalisadores de alto desempenho (alcoolatos). Tais catalisadores possuem alto valor agregado, quando comparados com hidróxidos, e geralmente são vendidos no mercado nacional

como metóxido de sódio (produzidos a partir do NaCl). O presente trabalho produziu metóxido de potássio, que possui maior valor de mercado e propriedades químicas superiores ao metóxido de sódio.

Observando que a conversão da biomassa em fluídos combustíveis sintéticos, é tida como prioridade estratégica para o desenvolvimento do Brasil (MCT, 2007). A produção nacional de catalisadores de alto desempenho deve receber atenção para corresponder as elevadas demandas da indústria nacional.

Referências Bibliográficas

1. Van Gerpen, Jon; Shanks, Jacqueline V.; Pruszko, Rudy. **Biodiesel Production Technology**. U.S. Department of Energy. Ago. 2002. Disponível em: <www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf> Acesso em: Out 2006.
2. RAMOS, Luiz Pereira. **Seminário de Biodiesel do Estado do Paraná**. Ago 2003. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Palestras/07-C-Luiz%20P%20Ramos%20-%20Aspectos%20tecnicos...pdf>> Acesso em: dez. 2006.
3. RABELO, Ivan Darwiche. **Estudo do desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Curitiba: CEFET-PR, 2001. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2001.
4. (a) DE BONI, Luis Alcides Brandini; PROCHNOW, Tânia Renata; OCÁCIA, Gilnei Carvalho. **Aproveitamento de biodiesel residual a partir da glicerina bruta oriunda da produção comercial de biodiesel**. Periódico Tchê Química, Porto Alegre, jan. 2008. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/ccount/click.php?id=50>>. Acesso em Out. 2008.
5. (b) De BONI, Luis Alcides Brandini. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel**. Canoas: ULBRA, 2008. 115p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.
6. ZADRA, Rogério. **Catalisadores de Alto Desempenho para a Produção de Biodiesel - Seminário da Delegação Empresarial Alemã do Setor de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.ahkbrasil.com/upload_arq/Rogeri oZadra-BASF.pdf> Acesso em: mar. 2007.
7. DESCH, C. H. . **Intermetallic Compounds - Physics and Chemistry**. Disponível em <http://books.google.com.br/books?id=E3EFCVOqWCcC&dq=Potassium+amalgams+KHg10&source=gbs_summary_s&cad=0> . Acesso em mar. 2008.
8. KERP, Wilhelm; BUTTGER, Wilhelm. **Amalgams. ABSTRACTS OF CHEMICAL PAPERS**. Disponível em; <http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=CA9007805649&JournalCode=CA>. Acesso em mar. 2008.
9. SCHMITTIGER, Peter. **"Mercury Cell Process"**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim June 2004.
10. RAVN, Helge. **Safety issues in relation to use of mercury in industry and in liquid-metal high-power targets**. 2003. Disponível em: <http://hlr.home.cern.ch/hlr/files/Hg_safety.ppt>. Acesso em: dez. 2007.
11. MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. **Prioridade Estratégica III - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Áreas Estratégicas**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0021/21593.pdf> Acesso em: ago. 2008.
12. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 7ª Ed. On CD-ROM - WILEY - VCH - WEINHEIM, GERMANY. 2004.
13. Oxford University^a. **Safety data for ethyl alcohol, absolute (200 proof)**. Disponível em: <http://msds.chem.ox.ac.uk/ET/ethyl_alcohol.html> Acesso em: mar. 2008.
14. Oxford University^b. **Safety data for methyl alcohol**. Disponível em: <http://msds.chem.ox.ac.uk/ME/methyl_alcohol.html> Acesso em: mar. 2008.
15. Chem Blink. **Potassium ethylate**. Disponível em: <<http://www.chemblink.com/products/917-58-8.htm>> Acesso em: Dez. 2008.

Equação 3:

[\(retornar ao corpo do texto\)](#)

Equação 4:

Figura 3 - Resumo do processo de reciclagem do catalisador.