



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

(21) PI 0716831-4 A2



(22) Data de Depósito: 14/09/2007
(43) Data da Publicação: 29/10/2013
(RPI 2234)

(51) Int.Cl.:
C11C 1/00
C07C 51/00
F27B 15/00

(54) Título: MÉTODO DE CONVERSÃO
CONSISTENTE E EFICIENTE DE LIPÍDEOS
CELULARES EM BIOCOMBUSTÍVEIS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 14/09/2006 US 60/844,907

(73) Titular(es): Biofuelbox Corporation

(72) Inventor(es): Gregory A. Anderson, Vincent V. Cunetto

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007078570 de
14/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/034109de
20/03/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO DE CONVERSÃO CONSISTENTE E EFICIENTE DE LIPÍDEOS CELULARES EM BIOCOMBUSTÍVEIS**".

Referência Cruzada

5 O presente Pedido de Patente reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório U.S. Nº 60/844.907, depositado em 14 de Setembro de 2006, o qual é aqui incorporado por meio dessa referência.

Antecedentes da Invenção

10 Nos últimos anos tem havido um considerável esforço de pesquisa direcionado para a descoberta de alternativas para os combustíveis à base de petróleo que utilizam materiais de partida de origem biológica. Junto com o trabalho de desenvolvimento de substitutos para a gasolina, tais como, etanol, butanol e hidrocarbonetos derivados de biomassa produzidos por meios pirolíticos, tem ocorrido, de modo similar, uma ativa busca para substituições do combustível diesel.

15 Os ésteres alquílicos de ácidos graxos, de extensão de cadeia de 8 a 24 átomos de carbono, têm sido amplamente propostos como desejáveis substituições para os combustíveis de motor a diesel à base de petróleo. Essas misturas de ésteres de ácidos graxos, coletivamente conhecidas como biodiesel são, tipicamente, produzidas através de reações de transesterificação, envolvendo lipídeos naturais e alcoóis de cadeia curta como reagentes.

20 Existem diversos métodos atualmente usados para a produção desses ésteres combustíveis, cujos detalhes têm sido intensivamente publicados. Em resumo, as técnicas mais comuns envolvem a catálise alcalina, ácida ou mineral, de natureza homogênea ou heterogênea. As reações são, tipicamente, bastante sensíveis ao grau da pureza do lipídeo, de modo que as matérias-primas contendo lipídeos que possuem excessivo teor de água, ácidos graxos livres ou fragmentos celulares são consideradas como materiais de partida inadequados, devido à reduzida velocidade de reação, inativação do catalisador ou fraco rendimento do produto.

30 Uma potencial fonte de lipídeo, promissora como matéria-prima

de biodiesel, é o grupo que consiste de microalgas, macroalgas, fungos e bactérias. Esses organismos crescem rapidamente, são cultivados em meio aquoso e podem alcançar altas proporções de produção de lipídeo de biomassa para um determinado volume. Esses materiais podem produzir mais de 50% em peso da célula como constituintes tipo lipídeo. Uma adicional vantagem reside na possibilidade do crescimento dessas espécies na terra, julgado, contrariamente, inadequado para sementes de óleos ou produção de alimentos.

Essa abordagem para o lipídeo e subsequente produção de combustível, provou ser desafiante na prática, entretanto, particularmente com relação ao real isolamento do lipídeo e conversão dos lipídeos ligados à célula em combustíveis.

Tipicamente, o material celular é concentrado a partir de um meio de cultura diluído por meio de filtração, floculação ou centrifugação. Na maioria dos casos, a biomassa isolada precisa ser seca para efetivar com sucesso a extração do lipídeo. A extração, normalmente, é conseguida com solventes. Após a remoção do solvente, o óleo ou gordura isolada podem ser submetidos à transesterificação, a fim de produzir os ésteres alquílicos adequados como combustíveis de motor a diesel.

Seria vantajoso, com o interesse de conservação de energia, eliminar a necessidade de excessivos procedimentos de concentração, secagem ou extração por solvente do material celular, durante a seqüência de produção do combustível.

Resumo da Invenção

Em um aspecto da invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo material celular em um reator. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa. Em diversas modalidades, as condições reacionais de acordo com as condições de temperatura e pressão são condições reacionais quase críticas ou supercríticas. Um álcool é então reagido com a fase oleosa da primeira reação, des-

sa forma, produzindo ésteres de ácido graxo.

Em outro aspecto da invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo material celular em um reator. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa. A fase aquosa pode depois ser separada da fase oleosa e a fase oleosa pode depois ser reagida com um álcool, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

A separação da fase aquosa da fase oleosa pode ser conduzida através de uma variedade de métodos, incluindo aqueles já conhecidos na técnica. Exemplos de métodos de separação incluem, sem que seja a isso limitado, decantação, separação por gravidade, separação por centrifugação, filtração e extração.

Em um aspecto da invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo material celular em um reator, na presença de uma solução aquosa. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa. Um álcool é então reagido com a fase oleosa proveniente da primeira reação, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

A solução aquosa pode ser água, a qual pode ser reagida com a composição compreendendo material celular. A solução aquosa pode se situar entre 5% e 90% do total da composição reacional, quando da reação da solução aquosa com a composição que compreende material celular.

Em um aspecto da invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo um material celular, na presença de um álcool, em um reator. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído. Se ocorrer a destruição do material celular, o material celular pode reagir sob as condições de temperatura e pressão elevadas para formar uma

fase aquosa e uma fase oleosa. Simultaneamente a isso ou após isso, o material celular forma uma fase aquosa e uma fase oleosa e o álcool pode reagir com os componentes oleosos do material celular, produzindo, dessa forma, um éster de ácido graxo.

5 Em outro aspecto, um método é divulgado, compreendendo uma etapa de método conforme aqui descrito, em que o reator contém uma estrutura porosa. A estrutura porosa pode ser uma espuma reticulada.

 O material celular pode ser qualquer biomassa contendo lipídeo, tal como, uma biomassa de animais, plantas, fungos e microorganismos, tais como, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas, e protozoários. Exemplos de materiais celulares de animais incluem, sem que seja a isso limitado, tecidos de animais contendo gordura, tais como, galinhas, cordeiros, ovelhas, vacas, ratos, camundongos, baleias e peixes. Exemplos de materiais celulares de plantas incluem, sem que seja a isso limitado, biomassa de plantas, tais como, árvores, gramas, culturas agrícolas, resíduos de grãos de culturas e grãos. Em algumas modalidades o material celular compreende células intactas. Em outras modalidades, o material celular foi seco. Opcionalmente, o material celular compreende pelo menos 5%, 10%, 30%, 50%, 70% de células intactas (peso/peso), baseado na concentração do material celular.

10

15

20

 Em algumas modalidades, a composição compreendendo o material celular pode conter pelo menos 1%, 5%, 10%, 20%, ou 50% de água em peso. Em algumas modalidades, a composição compreendendo o material celular pode conter entre 1-50%, 5-40%, 10-90% de água (peso/peso), baseado no peso total da composição. Em algumas modalidades, a composição contém entre 10% e 90% de material celular (peso/peso), baseado no peso total da composição.

25

 As elevadas temperatura e pressão dentro de um reator que causam a destruição do material celular da composição, podem se aproximar ou podem se encontrar em condições supercríticas. Por exemplo, a temperatura pode ser elevada para a faixa entre 180 e 450°C e a pressão pode ser elevada para a faixa entre 0,5 MPa e 40 MPa. Em uma modalida-

30

de, a temperatura é elevada para a faixa entre cerca de 320 e 370°C. Numa adicional modalidade, a temperatura é elevada para 350°C. Numa outra modalidade, a pressão é elevada para 20 MPa.

5 Em uma modalidade do método, a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos. A fase oleosa pode ser reagida com o álcool numa condição reacional próxima de crítica ou supercrítica.

O álcool reagido com a fase oleosa pode apresentar de 1 a 20 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o álcool é metanol ou etanol.

10 O éster de ácido graxo produzido por um método de acordo com a invenção pode ser um éster metílico de ácido graxo.

Em uma modalidade, qualquer reação de acordo com a invenção é realizada na presença de um co-solvente. Exemplos de co-solventes incluem, sem que seja a isso limitado, dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1
15 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

As reações de modalidades dos métodos de acordo com a invenção podem ser realizadas na presença de um catalisador. Exemplos de
20 catalisadores incluem, sem que seja a isso limitado, ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de elementos, tais como, os elementos alcalinos, incluindo alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

Em uma modalidade, os ésteres de ácido graxo produzidos por um método de acordo com a invenção podem ser purificados para uso em
25 diversos produtos, como, por exemplo, o biodiesel.

Um reator é aqui provido, no qual quaisquer dos métodos de acordo com a invenção podem ser realizados. Em diversas modalidades, o reator é capaz de suportar elevadas temperaturas e pressões. O reator pode
30 apresentar múltiplas geometrias, de modo que a reação possa ocorrer no modelo conhecido como processamento em "batelada" ou como processamento de "fluxo contínuo".

A invenção também proporciona um sistema que compreende um reator contendo uma composição compreendendo um material celular, um dispositivo para elevar a temperatura e a pressão dentro do reator e um elemento de saída para coletar os ésteres de ácido graxo.

- 5 O reator pode ser qualquer reator, vaso de pressão ou dispositivo capaz de realizar pelo menos uma porção do método de acordo com a invenção aqui descrito. O reator pode também ser do tipo de vaso de pressão de acordo com a invenção.

Incorporação por Referência

- 10 Todas as publicações e pedidos de patentes mencionadas no presente relatório descritivo são aqui incorporadas por meio dessas referências, na mesma proporção que se cada publicação ou pedido de patente individual fosse específica e individualmente indicada para ser incorporada por essas referências.

Breve Descrição dos Desenhos

- 15 As novas características da invenção são estabelecidas com particularidade nas reivindicações anexas. Um melhor entendimento das características e vantagens da invenção será obtido fazendo-se referência à seguinte descrição detalhada, que apresenta quatro modalidades ilustrativas nas quais os princípios da invenção são utilizados, e os desenhos anexos, nos quais:

- 20 - a figura 1 ilustra um método de conversão de lipídeo contendo material celular em ésteres de ácido graxo, sob condições de temperatura e pressão elevadas, compreendendo uma etapa de separação;
- 25 - a figura 2 demonstra a conversão de lipídeo contendo material celular em ésteres de ácido graxo, em um vaso de pressão individual, na presença de álcool; e
- a figura 3 ilustra um método de conversão de lipídeo contendo material celular em um combustível.

- 30 Conquanto que modalidades da invenção tenham sido aqui mostradas e descritas, será óbvio para os especialistas versados na técnica que tais modalidades são proporcionadas apenas por meio de exemplo. Nume-

rosas variações, mudanças e substituições poderão agora ocorrer para os especialistas versados na técnica sem que seja afastado o escopo da invenção. Deverá ser entendido que diversas alternativas para as modalidades da invenção aqui descritas poderão ser utilizadas para a prática da invenção. É pretendido que as reivindicações seguintes definam o escopo da invenção e que os métodos e estruturas dentro do escopo dessas reivindicações e de seus equivalentes sejam também adequadamente cobertos.

A presente invenção contempla um método para transformar biomassa celular, como, por exemplo, alga, protozoário, bactéria, fungo e resíduo de origem celular em produtos úteis. A invenção também pode incluir um método para transformar biomassa em aditivos de combustível ou produtos de combustível, como, por exemplo, o biodiesel.

Os materiais usados nos métodos podem também incluir produtos residuais, como, por exemplo, folhas e aparas de gramas, cascas de arroz, bagaço, ervas daninhas, resíduos de moagem, resíduos de algodão, e resíduos de animais. O descarte desses resíduos é atualmente dispendioso e pode criar problemas ambientais.

As condições de reações supercríticas aqui referidas significam o seguinte. Os fluidos na condição supercrítica mostram um comportamento diferente do estado normal de líquido ou gás. Um fluido na condição supercrítica é um solvente não-líquido tendo uma densidade aproximada daquela do líquido, uma viscosidade aproximada daquela do gás e uma condutividade térmica e um coeficiente de difusão que são intervenientes entre aqueles de gás e de líquido. A baixa viscosidade e a alta difusão dos fluidos supercríticos favorecem a transferência de massa nos mesmos, e a sua alta condutividade térmica possibilita uma alta transmissão térmica. Devido a tal condição especial, a reatividade na condição supercrítica é maior que no estado normal gasoso ou líquido e, assim, se promove a esterificação e/ou transesterificação. Uma das mais importantes propriedades dos fluidos supercríticos se refere às propriedades de solvatação dos mesmos, que constituem uma função complexa da pressão e temperatura desses fluidos, independente da densidade dos mesmos.

A condição quase crítica aqui referida significa condições próximas das condições supercríticas.

A invenção contempla um método de geração de combustível, como, por exemplo, o biodiesel, a partir de ésteres de ácido graxo produzidos em uma ou mais modalidades da invenção aqui divulgada. Exemplos de ésteres de ácido graxo para uso em biocombustível para motor a diesel incluem, sem que seja a isso limitado, éster metílico de ácido graxo, éster etílico de ácido graxo, éster isopropílico de ácido graxo, éster isobutílico de ácido graxo e outros.

Os métodos de produção de combustíveis e os vasos de pressão ou reatores aqui descritos proporcionam um meio de manipulação de organismos cultivados em meio aquoso ou resíduos de meios aquosos, econômico e conveniente ao ambiente. Essa fonte renovável de energia pode ser usada como uma carga de processo. A energia pode ser gerada em quantidades suficientes para atender a necessidade de carga de vapor de uma instalação de processamento após a partida, sem a necessidade da adição de qualquer combustível auxiliar. A energia produzida pode de modo adicional ou alternativo ser comercialmente vendida e/ou usada para gerar eletricidade. Alternativamente, alguma quantidade ou todo o biocombustível pode ser vendido, assim, proporcionando uma operacional flexibilidade.

Os sistemas e métodos aqui descritos não apenas proporcionam um meio rentável para processar lipídeos contidos em biomassa, tais como, os organismos cultivados em meio aquoso ou em resíduos em meios aquosos, mas, também, permitem que a resultante *commodity*, isto é, a energia, seja usada como uma fonte de energia alternativa para auxiliar a reduzir a dependência de combustíveis fósseis. A redução da dependência de combustíveis fósseis, particularmente, em suprimentos de petróleo estrangeiro, é de particular importância no presente turbulento clima político e econômico. Além disso, com as exigências de energia esperadas de aumentar significativamente no futuro, o uso de fontes renováveis de energia se tornará cada vez mais importante.

Os métodos aqui descritos podem produzir ésteres alquílicos

através de um método de duas ou uma etapa, o qual pode utilizar uma composição compreendendo um material celular ou uma composição compreendendo uma solução aquosa contendo um material celular ou lamas oleosas/gordurosas de material celular.

5 Os métodos de acordo com a invenção podem utilizar água e álcool ou apenas álcool em um estado de energia aumentada para executar a destruição da célula, hidrólise e simultânea ou subsequente formação de éster alquílico. Os métodos podem também compreender co-solventes e/ou catalisadores.

10 Quando as lamas aquosas de lipídeos contendo material celular, como, por exemplo, algas, são submetidas a elevadas temperaturas e pressões, como, por exemplo, próximo das condições crítica ou supercrítica, a hidrólise dos componentes celulares tipo lipídeo ocorre rapidamente, e os resultantes ácidos graxos livres ou fase oleosa podem ser diferentes da porção aquosa da mistura reacional.

15 A fase oleosa resultante pode ser separada da porção aquosa e depois submetida à transesterificação no mesmo reator ou vaso de pressão ou em um diferente reator. Uma separação pode ou não ser executada entre as duas reações. O álcool pode ser adicionado ao reator para transesterificação após a hidrólise dos componentes celulares tipo lipídeo.

20 Em um aspecto de acordo com a invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo material celular em um reator. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa. Em diversas modalidades, as condições reacionais de acordo com as condições elevadas de temperatura e pressão são condições reacionais quase críticas ou supercríticas. Um álcool é então reagido com a fase oleosa da primeira reação, dessa forma, produzindo ésteres de ácido graxo.

30 Em uma modalidade, um método de acordo com a invenção é aqui divulgado, que elimina a necessidade de isolar os componentes de lipídeos de materiais celulares, a fim de produzir ácidos graxos e seus ésteres

alquílicos. Sob certas condições de elevada atividade térmica, os lipídeos ligados à célula reagem rápida e completamente para formar ácidos graxos livres ou ésteres alquílicos dos mesmos. Além disso, os ácidos graxos podem ser subseqüentemente esterificados através de um número de métodos bem conhecidos de produção de ésteres alquílicos, adequados como combustíveis de motor a diesel.

O material celular pode ser qualquer biomassa contendo lipídeo, tal como, uma biomassa de animais, plantas, fungos e microorganismos, tais como, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas, e protozoários. Exemplos de materiais celulares de animais incluem, sem que seja a isso limitado, tecidos de animais contendo gordura, tais como, galinhas, cordeiros, ovelhas, vacas, ratos, camundongos, baleias e peixes. Exemplos de materiais celulares de plantas incluem, sem que seja a isso limitado, biomassa de plantas, tais como, árvores, gramas, culturas agrícolas, resíduos de grãos de culturas e grãos. Em algumas modalidades o material celular compreende células intactas.

Em algumas modalidades, as células intactas são cultivadas em um meio aquoso. Em outras modalidades, o material celular foi seco. A composição compreendendo material celular pode conter pelo menos 1%, 5%, 10%, 20%, ou 50% em peso de água. Em uma modalidade, a composição compreendendo material celular pode conter entre 10% e 70% em peso de água.

Numa aplicação típica, uma lama aquosa de células, como, por exemplo, uma pasta de microalgas ou de bactérias, é submetida a uma temperatura e pressão substancialmente elevadas, com ou sem ativadores catalíticos, ou suplementação de energia externa (ultra-sônica, microondas, etc.) a fim de desintegrar os componentes estruturais da dita célula e hidrolisar os carboidratos, ésteres oleosos e proteínas. Esta é uma reação branda que resulta em altos rendimentos dos componentes desejáveis.

As pressões durante a reação podem variar de 0,5 a 50 MPa, em uma modalidade preferível, de 6 a 25 MPa. As temperaturas durante a reação podem variar de 80 a 450°C e, numa modalidade preferível, de 250 a

360°C. Estas condições estão próximas ou estão dentro da faixa que é referida como condições quase críticas ou supercríticas.

Em uma modalidade de um método, a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos e teriglicerídeos. A fase oleosa pode ser reagida com o álcool numa condição de reação quase crítica ou supercrítica.

O álcool reagido com a fase oleosa pode conter de 1 a 20 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o álcool é metanol ou etanol.

O álcool escolhido pode ser misturado com a fase oleosa numa proporção molar de álcool para ácidos graxos variando de 1 parte de álcool para 1 parte de fase oleosa, até 80 partes de álcool para 1 parte de fase oleosa. O álcool pode ser adicionado ao reator ou vaso de pressão sob condições de pressão e temperatura como aquelas aqui descritas. A reação é deixada prosseguir até substancialmente se completar. Esse tempo pode variar de 1 minuto a 60 minutos e, numa modalidade preferível, de 4 minutos a 18 minutos. Após a reação produzir as frações de ésteres de ácido graxo, os reagentes podem ser removidos do reator e separados dos alcoóis, co-solventes e/ou água em excesso, de uma maneira consistente com as técnicas de isolamento e purificação conhecidas para obtenção de ésteres de ácido graxo.

O éster de ácido graxo produzido por um método de acordo com a invenção pode ser um éster metílico de ácido graxo. O éster de ácido graxo produzido pelos métodos aqui descritos pode ser usado em combustíveis, como, por exemplo, um combustível para motor a diesel, um óleo básico para óleo lubrificante, um aditivo para óleo combustível e similares, isoladamente ou em mistura com outros componentes, de acordo com as exigências requeridas para o uso.

Conforme pode ser do bom conhecimento dos especialistas versados na técnica, uma grande quantidade de técnicas existe para a conversão de ácidos orgânicos ou graxos e óleos em seus ésteres, e que diversos métodos de esterificação secundários podem ser empregados para converter a fase oleosa obtida da hidrólise de material celular, conforme aqui des-

crito, em seus ésteres alquílicos. Essas técnicas clássicas incluem, sem que seja a isso limitado, reações de ácidos graxos com alcoóis e alcenos sob a influência de um diverso sistema de catalisadores homogêneos e heterogêneos e agentes de desidratação. Temperaturas e pressões mais baixas podem ser utilizadas mediante suplementação da reação com fontes externas de energia, como, por exemplo, energia de microondas ou energia ultrassônica, abaixando a ativação da energia da reação através de catálise ou abaixando o ponto crítico do sistema de solventes através da incorporação de adicionais solventes.

Uma reação de transesterificação supercrítica compreende tanto o óleo ou gordura ou o ácido graxo ou álcool numa condição supercrítica. A mistura desses componentes pode ser numa condição próxima da condição crítica ou supercrítica. Nas modalidades de acordo com a invenção aqui descritas, um adicional solvente pode ser incluído na mistura reacional dentro do vaso de reação e pode estar numa condição próxima da condição crítica ou supercrítica. Um solvente adicional ou co-solvente, pode, freqüentemente, abaixar a temperatura e pressão necessárias para fazer com que a reação entre nas condições de reação supercrítica. Exemplos do solvente adicional incluem, sem que seja a isso limitado, dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

Em uma modalidade, qualquer reação de acordo com a invenção pode ser realizada na presença de um co-solvente. Em alguns métodos de acordo com a invenção, a severidade dos parâmetros de temperatura e pressão das condições reacionais pode ser reduzida pela adição de um co-solvente ao vaso da reação. Diversos gases e líquidos que podem servir como exemplos de co-solventes, incluem, sem que seja a isso limitado, dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

No método em que um co-solvente pode ser utilizado, pode ser desejável escolher um material que permita uma rápida separação do co-solvente e ácidos graxos da mistura reacional aquosa, com subsequente recuperação do co-solvente.

5 As reações das modalidades dos métodos de acordo com a invenção podem ser realizadas na presença de um catalisador. Quando é usado na invenção um catalisador sólido contendo níquel, pode ser preferível realizar a reação sob condições em que um óleo ou gordura e/ou um álcool e/ou solvente se encontrem numa condição supercrítica. Exemplos de catali-
10 sadores incluem, sem que seja a isso limitado, ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de elementos, tais como, os elementos alcalinos, incluindo alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

15 Em uma modalidade, os ésteres de ácido graxo produzidos por um método de acordo com a invenção podem ser purificados para uso em diversos produtos, como, por exemplo, o biodiesel. Exemplos de métodos de purificação incluem, sem que seja a isso limitado, cristalização, destilação, cromatografia, separação e processos de adsorção.

20 Em outro aspecto de acordo com a invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo células intactas em um reator. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa. A fase aquosa pode depois ser separada da fase oleosa e a fase
25 oleosa pode ser depois reagida com um álcool, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

30 A separação da fase aquosa da fase oleosa pode ser conduzida através de uma variedade de métodos, incluindo aqueles bem conhecidos na técnica. A fase aquosa pode compreender carboidratos simples, aminoácidos, proteínas e outros produtos de ruptura celular. A fase oleosa pode compreender compostos, tais como, ácidos graxos e monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos. Exemplos de métodos de separação incluem, sem

que seja a isso limitado, decantação, separação por gravidade, separação por centrifugação, filtração, separação por membrana e extração. A extração pode ser realizada por meio de um solvente, como, por exemplo, hexano, diclorometano e acetato de etila. Conforme é conhecido na técnica, a extração supercrítica pode também ser usada para separar uma fase aquosa de uma fase oleosa.

Em uma modalidade de um método de acordo com a invenção, a reação de transesterificação pode se realizar em seqüência com uma reação de hidrólise, mediante remoção do produto reacional aquoso da primeira etapa, introdução do álcool desejado ao sistema e continuação das condições de elevada pressão e temperatura dentro do mesmo vaso de contenção.

É inerente que as modalidades dos presentes métodos de acordo com a invenção são transferíveis e aplicáveis a todos os métodos da invenção. Por exemplo, o material celular de um método que compreende um método de separação pode compreender células intactas, como, por exemplo, células intactas de algas, da mesma maneira de um método que não compreende um método de separação.

Em um aspecto de acordo com a invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo material celular em um reator, na presença de uma solução aquosa. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa. Um álcool é depois reagido com a fase oleosa da primeira reação, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

Em uma modalidade, a solução aquosa é água, que pode ser reagida com a composição compreendendo o material celular. Em outra modalidade, a solução aquosa está entre 5% e 90% do total da composição da reação, quando da reação da solução aquosa com a composição compreendendo material celular.

Um exemplo de uma das modalidades de acordo com a inven-

ção é ilustrado na figura 1. O vaso de pressão na figura 1 representa um reator que é capaz de suportar elevadas temperaturas e pressões. O material celular contendo lipídeo é depositado dentro do vaso de pressão ou reator, antes ou depois da temperatura e pressão serem elevadas. A água ou uma
5 solução aquosa pode também ser depositada no reator, conforme mostrado na figura 1. Além disso, um co-solvente, como, por exemplo, dióxido de carbono, pode ser depositado no reator para reduzir as exigências de energia de uma reação. O material celular dentro do vaso de pressão reage sob calor e pressão por um determinado período de tempo, conforme determinado pelo usuário do método. Após a decorrência desse tempo, o material
10 celular pode formar uma fase aquosa e uma fase oleosa, nesse exemplo, a fase aquosa é representada pela camada aquosa no dispositivo de separação. A fase oleosa, representada pela camada de lipídeo, naturalmente se separa na parte superior da fase aquosa devido à diferença de densidade. A
15 camada aquosa pode depois ser separada da camada de lipídeo. A etapa de separação desse exemplo não precisa ser realizada antes da condução da segunda etapa da reação de duas etapas, conforme aqui descrito. No exemplo, na figura 1, uma reação de transesterificação supercrítica é realizada, com a camada de lipídeo reagindo com um álcool, na medida em que ambos
20 são adicionados ao vaso de pressão original ou a um diferente vaso de pressão. Após a reação de transesterificação supercrítica, o álcool pode ser evaporado. O álcool pode ser reciclado para futuras reações de métodos. Na figura 1, após o álcool ser evaporado, o produto restante do material celular de partida se constitui de ésteres de ácido graxo e alguns outros componentes de lipídeo. Esses ésteres de ácido graxo, conforme demonstrado na figura
25 1, podem ser considerados como componentes de combustíveis.

A reação de compostos orgânicos com uma solução aquosa quase crítica ou supercrítica pode acentuadamente transformar os compostos orgânicos em período de tempo curtos (da ordem de minutos). O processo de redução pode ser conduzido em condições anaeróbicas ou quase anaeróbicas. O processo de redução é conduzido em condições anaeróbicas
30 ou quase anaeróbicas, essencialmente livre de quaisquer oxidantes fortes.

Opcionalmente, agentes redutores fortes ou outros co-reagentes podem ser adicionados a distribuições de produtos encomendadas. O método pode funcionar com uma ampla faixa de compostos orgânicos e fontes de biomassa, incluindo, celulose, quitina, amidos, lipídeos, proteínas, lignina e células intactas. A reação do material celular com uma solução aquosa pode criar uma fase aquosa e uma fase oleosa. A fase oleosa pode ser disponibilizada para uma reação de transesterificação, para produzir ésteres de ácido graxo que permitem a geração de um combustível que pode ser queimado.

Outro método que pode ser utilizado para a conversão de materiais celulares contendo lipídeo em ésteres de ácido graxo ou ésteres alquílicos de ácido graxo inclui a introdução do material celular e do álcool desejado em um vaso de contenção ou reator.

É inerente da presente invenção que as modalidades dos métodos de acordo com a invenção são transferíveis ou aplicáveis a todos os métodos da invenção. Por exemplo, o material celular de um método de uma etapa, conforme aqui descrito, pode compreender células intactas, como, por exemplo, algas, da mesma maneira que um método de duas etapas aqui descrito.

Em um aspecto de acordo com a invenção, um método de produzir ésteres de ácido graxo compreende reagir uma composição compreendendo um material celular, na presença de um álcool, em um reator. A temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído. Se ocorrer a destruição do material celular, o material celular pode reagir sob as condições de temperatura e pressão elevadas para formar uma fase aquosa e uma fase oleosa. Simultaneamente a isso ou após isso, o material celular forma uma fase aquosa e uma fase oleosa e o álcool pode reagir com os componentes oleosos do material celular, produzindo, dessa forma, um éster de ácido graxo. Esse método é também referido como um método de uma etapa.

Contrário ao que pode ser esperado, a destruição de uma célula ou do material celular e hidrólise dos componentes celulares pode ser executada simultaneamente com a formação dos componentes oleosos, medi-

ante incorporação de alcoóis na etapa da reação. Por exemplo, uma massa celular úmida pode ser reagida com um álcool desejado, ao mesmo tempo em que é mantida em um alto estado de energia, devido à elevada temperatura e pressão durante um predeterminado período, para produzir uma mistura de ésteres de ácido graxo e componentes celulares hidrolisados. Os

5 mistura de ésteres de ácido graxo e componentes celulares hidrolisados. Os ésteres de ácido graxo podem ser usados como aditivos de combustíveis ou como combustível, como, por exemplo, o biodiesel.

Uma modalidade de um método de uma etapa de acordo com a invenção é ilustrada na figura 2 e o álcool pode ser adicionado a um vaso de

10 pressão ou reator, capaz de manter condições reacionais sob elevadas pressões e temperaturas. Em algumas modalidades, as condições reacionais são condições supercríticas. Sob condições de elevadas temperaturas e pressões, os componentes de lipídeo do material celular podem reagir com o álcool em uma reação de transesterificação supercrítica. O produto dessa

15 reação se constitui de ésteres de ácido graxo. As condições supercríticas podem também destruir o material celular em fases aquosas e fases oleosas. Conseqüentemente, um material aquoso que pode ser de utilidade para a produção de etanol mediante processos de fermentação e de componentes oleosos, tais como, hidrocarbonetos que podem ser de utilidade para a

20 produção de combustível, podem ser também produtos do método de reação de uma etapa, conforme ilustrado na figura 2.

A reação pode ser conduzida sob as condições descritas anteriormente para hidrólise celular, com ou sem a adição de um co-solvente, ou co-solventes, conforme anteriormente descrito. A reação pode consistir de

25 uma mistura de ácidos graxos, ésteres alquílicos de ácido graxo, hidrólise e alcoólise de compostos celulares e outros produtos de decomposição celular. Os ésteres alquílicos de ácido graxo predominam no produto reacional e podem ser rapidamente isolados e purificados por técnicas bem conhecidas para aqueles envolvidos com processos químicos, incluindo, sem que seja a

30 isso limitado, extração, separação, destilação, cristalização, cromatografia e tratamentos com membranas.

Uma modalidade de um método de reação de uma etapa é de-

monstrada na figura 3. Um material celular contendo lipídeo e álcool é depositado dentro de um vaso de pressão ou reator. As elevadas temperaturas e pressões aplicadas dentro do vaso de pressão criam uma condição de reação supercrítica. Um co-solvente também pode ser depositado no vaso de pressão, se desejado, conforme mostrado na figura 3. Após um período de tempo sob condições de reação supercrítica, se obtém um produto. O excesso de álcool que permanece no produto pode ser evaporado e reciclado, conforme demonstrado na figura 3. Após o álcool ser removido, os ésteres de ácido graxo podem ser obtidos, também, como subprodutos e combustível limpo, tais como, componentes de hidrocarbonetos e outros lipídeos. Os ésteres de ácido graxo podem ser usados para criar um biocombustível, como, por exemplo, o biodiesel.

Em outra modalidade, um método é divulgado, compreendendo um método de uma etapa, conforme aqui descrito, em que o reator compreende uma estrutura porosa. A estrutura porosa pode criar uma área superficial maior para a ocorrência de reações dentro do reator ou vaso de pressão, quando da operação em condições próximas das condições críticas ou supercríticas. Isso pode diminuir a rigidez das exigências no projeto do reator ou vaso de pressão. A estrutura porosa pode ser uma espuma reticulada. A espuma reticulada pode ser feita de uma substância revestida com níquel.

Um adicional benefício dos métodos de acordo com a invenção é a fácil disponibilidade de uma solução de hidrolisado aquoso que pode ser de valor para subseqüentes procedimentos de fermentação ou para poder ser usado em ração de animal ou como fertilizante. A fermentação da solução aquosa, com subseqüente extração ou destilação, pode ser facilmente conduzida, de modo a proporcionar adicionais produtos combustíveis valiosos, como, por exemplo, etanol, butanol ou acetona.

Um vaso de pressão é aqui provido, no qual os métodos de acordo com a invenção podem ser realizados. Em diversas modalidades, o vaso é capaz de suportar elevadas temperaturas e pressões. Em uma modalidade, o vaso é capaz de manter a sua integridade sob condições de reação supercrítica dentro do vaso.

Um vaso no qual um método de acordo com a invenção pode ocorrer pode ser feito de materiais, como, por exemplo, ligas de aço inoxidável, ligas de níquel, ligas de titânio, material cerâmico, material de vidro ou outros materiais conhecidos como resistentes a temperaturas e pressões elevadas.

O vaso pode apresentar múltiplas geometrias, de modo que a reação possa ocorrer em um modelo conhecido como processamento em "batelada" ou como processamento de "fluxo contínuo". Assim, o vaso de contenção pode consistir de formas do tipo tanque e esferas, cilindros, comprimentos de tubos, fibras ocas e outras. O modelo e fabricação desses sistemas reacionais é bem conhecido para aqueles envolvidos com processos químicos.

As reações em conformidade com a invenção podem ser conduzidas em um modo contínuo, de batelada ou semi-batelada.

A invenção também proporciona um sistema que compreende um reator, contendo uma composição que compreende um material celular, meios para elevar a temperatura e pressão dentro do reator e uma saída para a coleta dos ésteres de ácido graxo.

O reator pode ser qualquer reator, vaso de pressão ou dispositivo capaz de realizar pelo menos uma porção de qualquer método de acordo com a invenção aqui descrito. O reator pode ser também um vaso de pressão de acordo com a invenção.

Os meios para elevar a temperatura e pressão dentro do reator podem ser separados do reator, acoplados ao reator ou fazerem parte do reator. Diversos e diferentes métodos de elevação da temperatura e pressão são conhecidos para os especialistas versados na técnica e podem ser usados no sistema de acordo com a invenção. Em diversas modalidades, os meios de elevação de temperatura e pressão são capazes de criar condições reacionais próximas de condições críticas ou supercríticas dentro do reator.

Em uma modalidade, o sistema de acordo com a invenção compreende um vaso de pressão ou reator, um dispositivo separador e um pro-

duto. O vaso, preferivelmente, é um vaso de acordo com a invenção. Após um método de acordo com a invenção ser realizado no vaso, os produtos (por exemplo, a fase aquosa e a fase oleosa) podem ser separadas em um dispositivo separador. A fase oleosa separada pode, depois, ser depositada em outro vaso. O segundo vaso pode também ser o mesmo vaso que realizou a reação inicial. Uma saída do segundo vaso permite a coleta do produto, por exemplo, dos ésteres de ácido graxo, ácidos graxos e hidrocarbonetos.

Uma saída para coleta dos ésteres de ácido graxo pode ser uma válvula, um tubo ou uma abertura, a partir da qual os ésteres de ácido graxo podem ser obtidos. A saída pode levar direta ou indiretamente a um método ou sistema de purificação, como aqueles métodos de purificação aqui descritos, ou aqueles comumente conhecidos na técnica. A saída pode proporcionar um sistema para coletar os ésteres de ácido graxo que podem ser diretamente convertidos em um aditivo de combustível ou um combustível, como, por exemplo, o biodiesel.

Deve ser reconhecido que os métodos, vasos e sistemas de acordo com a invenção podem se beneficiar daqueles que procuram extrair e concentrar hidrocarbonetos sem posterior modificação. Determinados microorganismos são conhecidos como produtores de diversos hidrocarbonetos, que também podem ser facilmente obtidos pelos métodos aqui divulgados.

Exemplo 1

Uma cultura viva de microalgas *Chlorella sp.* foi centrifugada a 1000g força por um período de 5 minutos. O tampão resultante de material celular foi misturado com um igual volume de metanol grau técnico, depois, transferido para um vaso de pressão cilíndrico de aço inoxidável. O vaso foi vedado com uma rolha rosqueada, depois, colocado em um banho de estanho fundido à temperatura de 350°C, durante 12 minutos. Após resfriamento em um banho de água por diversos minutos, o vaso foi aberto, e a solução marrom contida foi evaporada à secura à temperatura ambiente. O resíduo foi fracionado entre hexano e água e a camada de hexano analisada em um cromatógrafo GCMS. A análise indicou a presença predominante de ésteres

metílicos de ácido graxo de 12 a 20 átomos de carbono, juntamente com menos de 10% de uma mistura de ácidos graxos e monoglicerídeos. Nenhum triglicerídeo não-reagido foi detectado.

Exemplo 2

5 Uma lama a 20% (peso/volume) de espécies mistas de microalgas e bactérias, originária de uma lagoa de tratamento de esgotos, foi bombeada através de uma tubulação de aço inoxidável 316, de diâmetro interno de 6 mm, a qual foi mantida à temperatura de 340°C por meio de um cilindro envolvente de alumínio fundido, o qual foi aquecido por meio de cartuchos de resistência elétrica. Um pressão do sistema de 20 MPa foi mantida por meio de uma válvula de alívio de pressão de retorno ajustável. A velocidade de bombeamento foi ajustada de modo a permitir por 16 minutos um tempo de residência dentro da tubulação aquecida. A saída do sistema consistia de uma suspensão marrom, que depois de 4 horas de repouso, foi separada em 15 uma camada menos densa que compreendia, praticamente, o total de ácidos graxos, junto com menores quantidades de compostos de decomposição hidrofóbica e uma camada aquosa que consistia, principalmente, de aminoácidos, carboidratos e bases heterocíclicas.

Exemplo 3

20 Uma lama de microalgas patenteadas, contendo 0,58 g (peso seco) de células em 8 mL de água, foi adicionada juntamente com 3,5 mL de hexano de grau técnico a um vaso de pressão de aço inoxidável. O vaso foi vedado e aquecido à temperatura de 350°C durante 20 minutos, depois, resfriado e aberto. A camada de hexano foi misturada com um volume igual de 25 metanol de grau técnico, depois, vedada e novamente aquecida no vaso de pressão por mais 20 minutos à temperatura de 350°C. A mistura reacional resultante foi seca à temperatura de 80°C até que nenhuma perda de peso fosse observada. O resíduo pesou 0,24 g e após análise cromatográfica por GCMS, foi mostrado consistir de uma mistura praticamente pura de ésteres 30 metílicos de ácido graxo de 10 a 22 átomos de carbono. O rendimento da produção de ésteres metílicos derivados de algas foi superior a 49%.

Exemplo 4

7 mL de uma lama aquosa contendo 0,39 g de macroalgas patenteadas foi misturada com 3 mL de hexano de grau técnico e reagidos em um vaso de pressão de aço inoxidável sob condições de temperatura de 340°C e pressão de 20 MPa. Após a remoção do vaso e separação e evaporação da camada de hexano, foi obtido um resíduo consistindo principalmente de ácidos graxos, numa quantidade igual a 39,9% da massa celular original.

Uma massa idêntica do mesmo material de alga seca foi extraída com uma mistura de clorofórmio-metanol (3:2, volume/volume), conforme o bem conhecido "Método de Folsch", sendo obtida uma quantidade de componentes tipo lipídeo que totalizou 20,6% da massa celular original.

REIVINDICAÇÕES

5 1. Método de produzir ésteres de ácido graxo, compreendendo reagir uma composição que compreende material celular em um reator, em que a temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa, com subsequente reação da fase oleosa com um álcool, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

10 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o material celular é uma biomassa contendo lipídeos, proveniente de animais, plantas, fungos, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas ou protozoários.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o material celular compreende pelo menos 10% (peso/peso) de células intactas, baseado no peso total do material celular.

15 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição contém pelo menos 1%, 5%, 10%, 20% ou 50% de água (peso/peso), baseado no peso total da composição.

20 5. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição contém entre 10 e 90% de material celular (peso/peso), baseado no peso total da composição.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a elevação da temperatura e pressão dentro do reator cria uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

25 7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que a temperatura é elevada entre 180 e 450°C.

8. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que a pressão é elevada entre 0,5 MPa e 40 MPa.

30 9. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a fase oleosa é reagida com o álcool em uma condição reacional quase crítica ou

supercrítica.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o álcool possui de 1 a 20 átomos de carbono.

5 12. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que o álcool é metanol ou etanol.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o éster de ácido graxo é éster metílico de ácido graxo.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a reação é realizada na presença de um co-solvente.

10 15. Método, de acordo com a reivindicação 14, em que o co-solvente é selecionado do grupo que consiste de dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

15 16. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a reação é realizada na presença de um catalisador.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, em que o catalisador é selecionado do grupo que consiste de ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de 20 alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo ainda a purificação dos ésteres de ácido graxo produzidos.

19. Método de produzir ésteres de ácido graxo, compreendendo reagir uma composição compreendendo material celular em um reator, em 25 que a temperatura e a pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa, separando a fase aquosa da fase oleosa e reagindo a fase oleosa com álcool, dessa forma produzindo um éster de ácido graxo.

30 20. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que o material celular é uma biomassa contendo lipídeos, proveniente de animais, plantas, fungos, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas ou protozoá-

rios.

21. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que o material celular compreende pelo menos 10% (peso/peso) de células intactas, baseado no peso total do material celular.

5 22. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a composição contém pelo menos 1%, 5%, 10%, 20% ou 50% de água (peso/peso), baseado no peso total da composição.

23. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a composição contém entre 10 e 90% de material celular (peso/peso), baseado no peso total da composição.

24. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a elevação da temperatura e pressão dentro do reator cria uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

15 25. Método, de acordo com a reivindicação 24, em que a temperatura é elevada entre 180 e 450°C.

26. Método, de acordo com a reivindicação 24, em que a pressão é elevada entre 0,5 MPa e 40 MPa.

20 27. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicérides, diglicérides ou triglicérides.

28. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a fase oleosa é reagida com o álcool em uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

25 29. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que o álcool possui de 1 a 20 átomos de carbono.

30 30. Método, de acordo com a reivindicação 29, em que o álcool é metanol ou etanol.

31. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que o éster de ácido graxo é éster metílico de ácido graxo.

32. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a reação é realizada na presença de um co-solvente.

33. Método, de acordo com a reivindicação 32, em que o co-

solvente é selecionado do grupo que consiste de dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

5 34. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a reação é realizada na presença de um catalisador.

 35. Método, de acordo com a reivindicação 34, em que o catalisador é selecionado do grupo que consiste de ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de
10 alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

 36. Método, de acordo com a reivindicação 19, compreendendo ainda a purificação dos ésteres de ácido graxo produzidos.

 37. Método, de acordo com a reivindicação 19, em que a separação é obtida mediante um processo selecionado do grupo que consiste de
15 decantação, separação por gravidade, separação por centrifugação, filtração e extração.

 38. Método de produzir ésteres de ácido graxo compreendendo reagir uma composição que compreende material celular em um reator com uma solução aquosa, em que a temperatura e pressão dentro do reator são
20 elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e os componentes do material celular formem uma fase aquosa e uma fase oleosa; e reagir a fase oleosa com um álcool, dessa forma, produzindo um éster de ácido graxo.

 39. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o material celular é uma biomassa contendo lipídeos, proveniente de animais, plantas, fungos, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas ou protozoários.
25

 40. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o material celular compreende pelo menos 10% (peso/peso) de células intactas, baseado no peso total do material celular.
30

 41. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição contém pelo menos 1%, 5%, 10%, 20% ou 50% de água (pe-

so/peso), baseado no peso total da composição.

42. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a composição contém entre 10 e 90% de material celular (peso/peso), baseado no peso total da composição.

5 43. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a elevação da temperatura e pressão dentro do reator cria uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

44. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que a temperatura é elevada entre 180 e 450°C.

10 45. Método, de acordo com a reivindicação 43, em que a pressão é elevada entre 0,5 MPa e 40 MPa.

46. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos.

15 47. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a fase oleosa é reagida com o álcool em uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

48. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o álcool possui de 1 a 20 átomos de carbono.

20 49. Método, de acordo com a reivindicação 48, em que o álcool é metanol ou etanol.

50. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que o éster de ácido graxo é éster metílico de ácido graxo.

25 51. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a reação é realizada na presença de um co-solvente.

52. Método, de acordo com a reivindicação 51, em que o co-solvente é selecionado do grupo que consiste de dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

30 53. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a reação é realizada na presença de um catalisador.

54. Método, de acordo com a reivindicação 53, em que o catalisador é selecionado do grupo que consiste de ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de elementos, tais como, elementos alcalinos, incluindo alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

55. Método, de acordo com a reivindicação 38, compreendendo ainda a purificação dos ésteres de ácido graxo produzidos.

56. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a solução aquosa é água.

57. Método, de acordo com a reivindicação 38, em que a solução aquosa está compreendida entre 5% e 90% do total da composição reacional.

58. Método de produzir ésteres de ácido graxo, compreendendo reagir uma composição que compreende material celular na presença de álcool em um reator, em que a temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e em que o álcool reage com os componentes oleosos do material celular, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

59. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que o material celular é uma biomassa contendo lipídeos, proveniente de animais, plantas, fungos, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas ou protozoários.

60. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que o material celular compreende pelo menos 10% (peso/peso) de células intactas, baseado no peso total do material celular.

61. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a composição contém pelo menos 1%, 5%, 10%, 20% ou 50% de água (peso/peso), baseado no peso total da composição.

62. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a composição contém entre 10 e 90% de material celular (peso/peso), baseado no peso total da composição.

63. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a eleva-

ção da temperatura e pressão dentro do reator cria uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

64. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que a temperatura é elevada entre 180 e 450°C.

5 65. Método, de acordo com a reivindicação 63, em que a pressão é elevada entre 0,5 MPa e 40 MPa.

66. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos.

10 67. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a fase oleosa é reagida com o álcool em uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

68. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que o álcool possui de 1 a 20 átomos de carbono.

15 69. Método, de acordo com a reivindicação 68, em que o álcool é metanol ou etanol.

70. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que o éster de ácido graxo é éster metílico de ácido graxo.

20 71. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a reação é realizada na presença de um co-solvente.

72. Método, de acordo com a reivindicação 71, em que o co-solvente é selecionado do grupo que consiste de dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

25 73. Método, de acordo com a reivindicação 58, em que a reação é realizada na presença de um catalisador.

74. Método, de acordo com a reivindicação 33, em que o catalisador é selecionado do grupo que consiste de ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de elementos, tais como, elementos alcalinos, incluindo alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

30

75. Método, de acordo com a reivindicação 58, compreendendo ainda a purificação dos ésteres de ácido graxo produzidos.

5 76. Método de produzir ésteres de ácido graxo, compreendendo reagir uma composição que compreende material celular na presença de álcool em um reator, em que o reator compreende um recipiente contendo uma estrutura porosa e em que a temperatura e pressão dentro do reator são elevadas, de modo que o material celular possa ser destruído e em que o álcool reage com os componentes oleosos do material celular, dessa forma, produzindo os ésteres de ácido graxo.

10 77. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que o material celular é uma biomassa contendo lipídeos, proveniente de animais, plantas, fungos, microalgas, macroalgas, bactérias, diatomáceas ou protozoários.

15 78. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que o material celular compreende pelo menos 10% (peso/peso) de células intactas, baseado no peso total do material celular.

79. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a composição contém pelo menos 1%, 5%, 10%, 20% ou 50% de água (peso/peso), baseado no peso total da composição.

20 80. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a composição contém entre 10 e 90% de material celular (peso/peso), baseado no peso total da composição.

25 81. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a elevação da temperatura e pressão dentro do reator cria uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

82. Método, de acordo com a reivindicação 81, em que a temperatura é elevada entre 180 e 450°C.

83. Método, de acordo com a reivindicação 81, em que a pressão é elevada entre 0,5 MPa e 40 MPa.

30 84. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a fase oleosa compreende pelo menos um dentre ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos.

85. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a fase oleosa é reagida com o álcool em uma condição reacional quase crítica ou supercrítica.

5 86. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que o álcool possui de 1 a 20 átomos de carbono.

87. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que o álcool é metanol ou etanol.

88. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que o éster de ácido graxo é éster metílico de ácido graxo.

10 89. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a reação é realizada na presença de um co-solvente.

90. Método, de acordo com a reivindicação 89, em que o co-solvente é selecionado do grupo que consiste de dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de enxofre, hexafluoreto de enxofre, alcanos e alcenos contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, halogenetos de alquila, hidrocarbonetos aromáticos, silicones, éteres, aminas, óxidos de alquila e ésteres.

91. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a reação é realizada na presença de um catalisador.

20 92. Método, de acordo com a reivindicação 91, em que o catalisador é selecionado do grupo que consiste de ácidos ou bases inorgânicas ou orgânicas, metais ou seus óxidos, silicatos, carbonatos ou outros sais de elementos, tais como, elementos alcalinos, incluindo alumínio, magnésio, cálcio, titânio, háfnio, níquel, silício e zircônio.

25 93. Método, de acordo com a reivindicação 76, compreendendo ainda a purificação dos ésteres de ácido graxo produzidos.

94. Método, de acordo com a reivindicação 76, em que a estrutura porosa é uma espuma reticulada.

95. Vaso para realização do método de acordo com as reivindicações 1, 19, 38, 58 ou 76.

30 96. Método, de acordo com a reivindicação 95, em que o vaso é um vaso de processamento em batelada.

97. Método, de acordo com a reivindicação 95, em que o vaso é

um vaso de processamento de fluxo contínuo.

98. Sistema compreendendo:

- a) um reator contendo uma composição que compreende materiais celulares;
- 5 b) um dispositivo para elevação da temperatura e pressão dentro do reator;
- c) um elemento de saída para a coleta dos ésteres de ácido graxo.

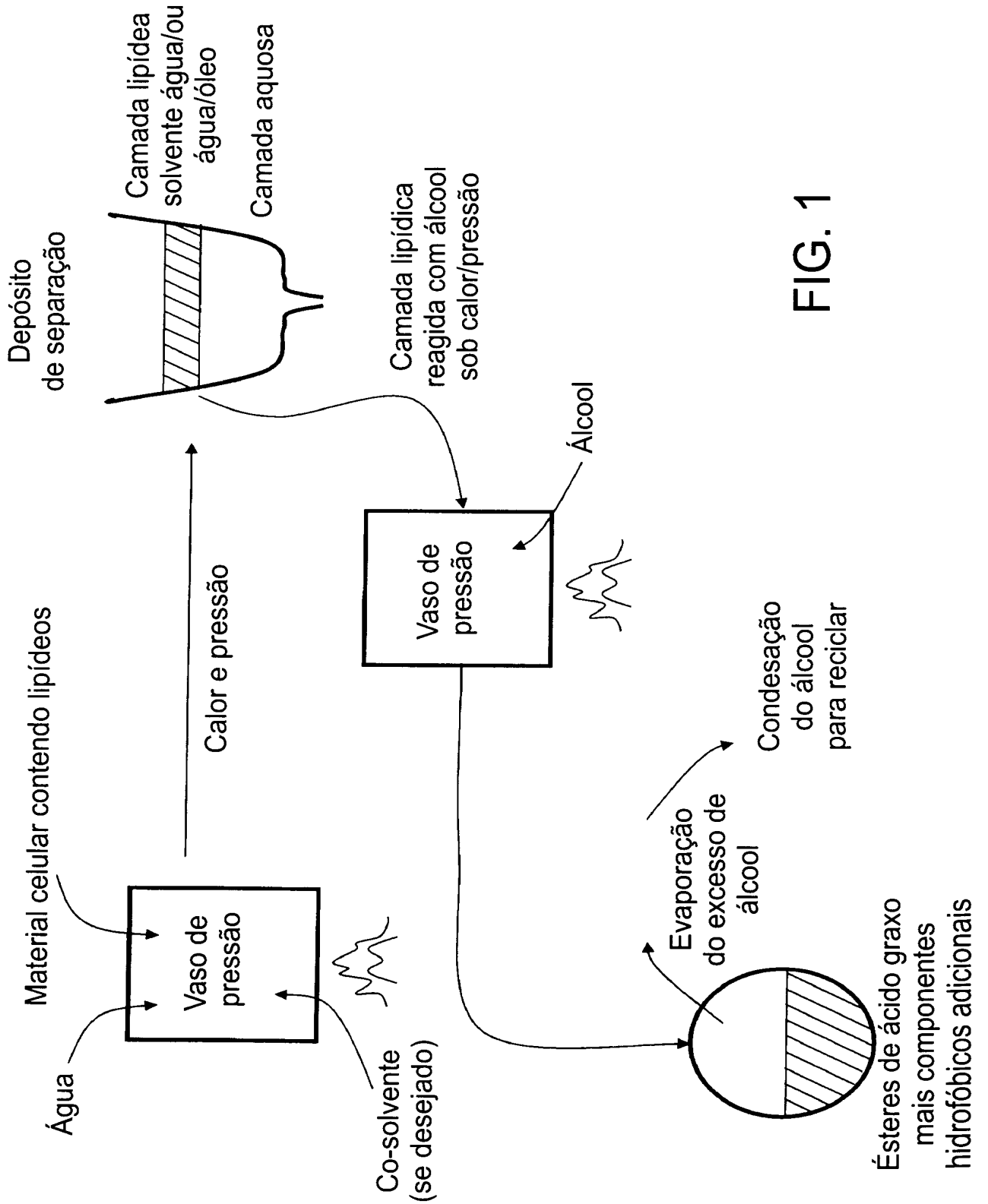


FIG. 1

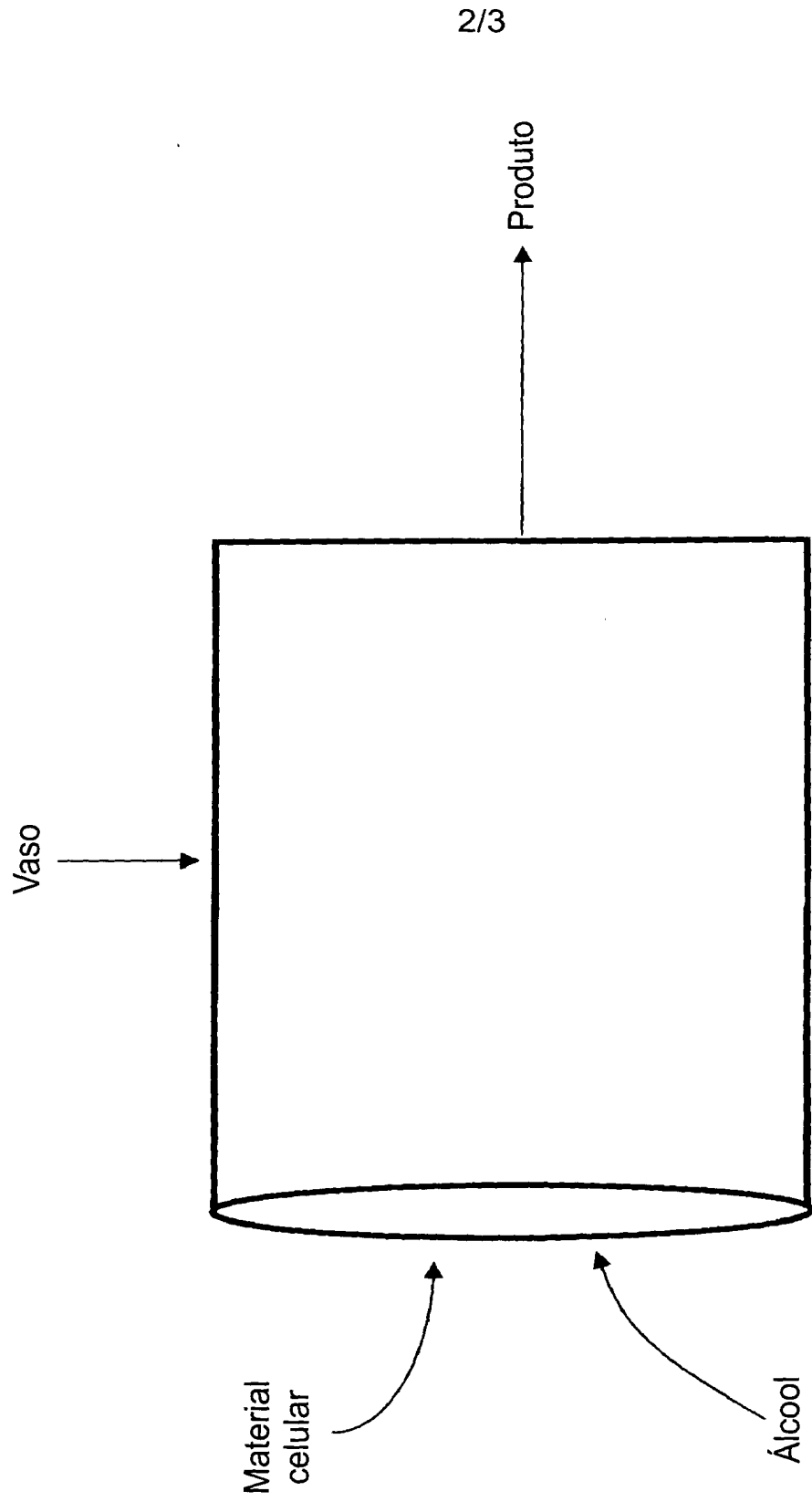


FIG. 2

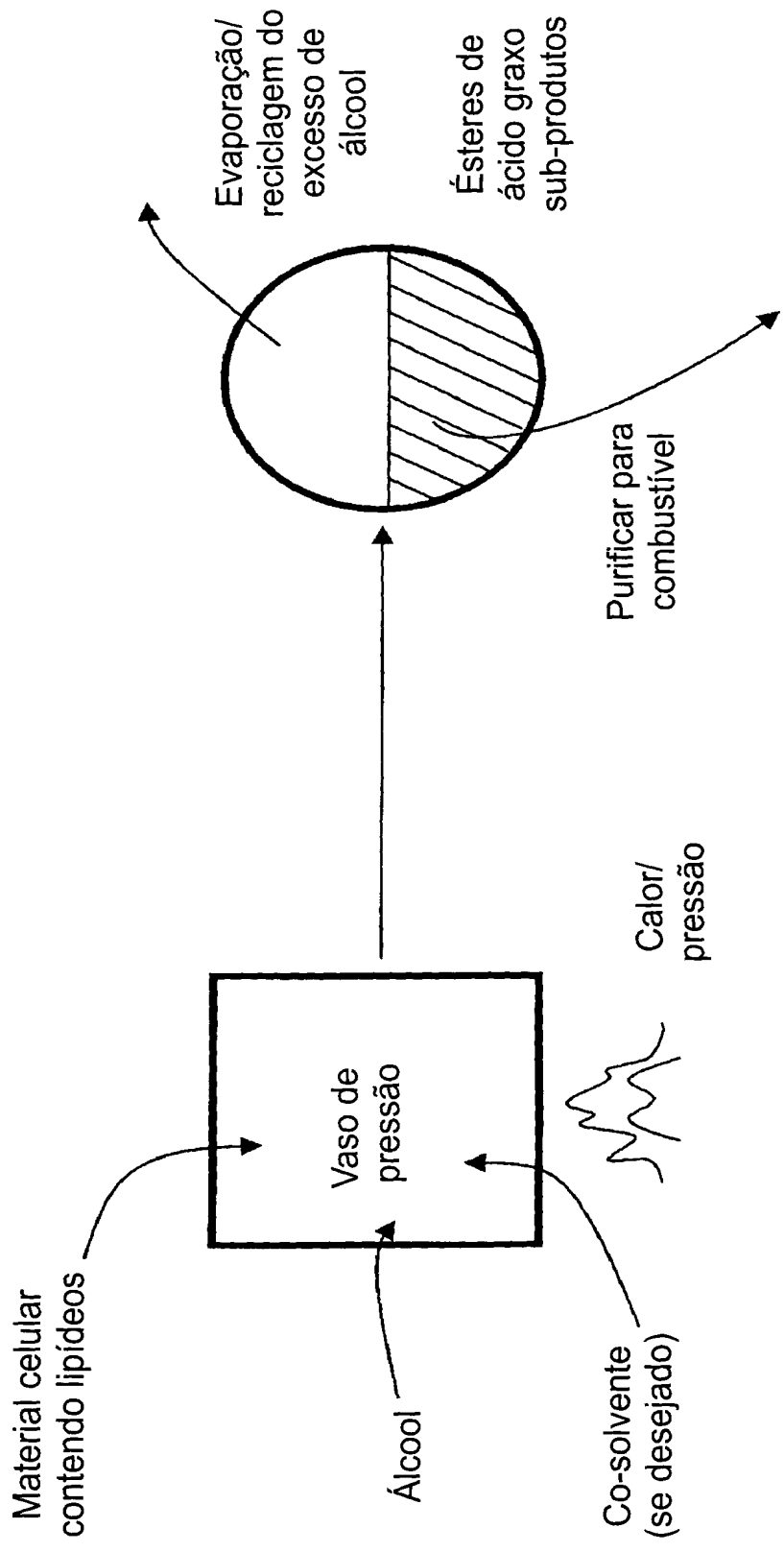


FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO DE CONVERSÃO CONSISTENTE E EFICIENTE DE LIPÍDEOS CELULARES EM BIOCOMBUSTÍVEIS"**.

A presente invenção se refere a métodos, vasos e sistemas proporcionados para processamento de lipídeos contidos em uma biomassa, como, por exemplo, organismos cultivados em um meio aquoso ou em lavagens em meios aquosos, para produzir ésteres de ácido graxo como componentes de um combustível, tal como, biocombustíveis. Os métodos aqui descritos são capazes de eficientemente converter lipídeos celulares em biocombustíveis, a partir de biomassas contendo lipídeos, como, por exemplo, algas.