



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) C1 0803465-6 F1



(22) Data do Depósito: 22/06/2010

(45) Data de Concessão: 09/04/2019

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE E BIOQUEROSENE ASSIM OBTIDO

(51) Int.Cl.: C07C 67/02; C10L 1/02.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP.

(72) Inventor(es): NÍVEA DE LIMA DA SILVA; MARIA REGINA WOLF MACIEL; RUBENS MACIEL FILHO; CÉSAR BENEDITO BATISTELLA.

(61) Pedido Original do CA: PI0803465-6 - 11/09/2008

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE E BIOQUEROSENE ASSIM OBTIDO O presente aperfeiçoamento refere-se a um processo de purificação de biocombustíveis com ampliação da linha de matérias primas que podem ser utilizados na produção de bioquerosene. A utilização de matérias primas renováveis, tais como: ésteres de reações de transesterificação e/ou esterificação de óleo vegetais e gorduras animais, hidrocarbonetos de processos fermentativos, hidrocarbonetos da hidrogenação de hidrocarbonetos parcialmente saturados, hidrocarbonetos provenientes do craqueamento térmico, com ênfase na produção/purificação de bioquerosene, independe da forma, ou técnica, de como ele é gerado. Adicionalmente, a reação da presente invenção é uma reação que transcorre em 10 minutos e o processo de obtenção do bioquerosene compreende ainda uma etapa de purificação do produto obtido. Especificamente, o bioquerosene obtido na presente invenção tem potencial aplicação como combustível para aviação.

**“PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE E BIOQUEROSENE
ASSIM OBTIDO”**

Certificado de adição de invenção do PI0803465-6, depositado em
11/09/2008.

5 **Campo da Invenção**

O presente aperfeiçoamento refere-se a um processo de obtenção de biocombustíveis com ampliação da linha de matérias primas que podem ser utilizados na produção de bioquerosene. A utilização de matérias primas renováveis, tais como: ésteres de reações de transesterificação e/ou
10 esterificação de óleo vegetais e gorduras animais, hidrocarbonetos provenientes do craqueamento térmico, hidrocarbonetos parcialmente saturados de processos fermentativos, hidrocarbonetos saturados provenientes da hidrogenação de hidrocarbonetos parcialmente saturados ou do processo de fermentação, com ênfase na produção/purificação de bioquerosene,
15 independe da forma, ou técnica, de como ele é gerado, visto que os biocombustíveis são fabricados por meio de reações de esterificações, transesterificações, hidrólises, craqueamento térmico, fermentações, etc. A presente invenção pertence ao campo dos biocombustíveis com potencial aplicação para aviação.

20 **Fundamentos da Invenção**

O biodiesel é definido pela American Society for Testing Materials (ASTM), como um combustível líquido sintético, originário de matéria prima renovável e constituída por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais.

25 O freqüente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamentos dos combustíveis fósseis vêm motivando inúmeros pesquisadores pela busca de combustível alternativo. Essa preocupação também existe por parte dos ambientalistas visando reduzir a poluição provocada pelo uso do diesel e foi intensificada após o Protocolo de Kyoto.

A utilização do biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo todo, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido a inúmeras vantagens, tais como:

- é um combustível produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, resíduos de fritura ou gordura animal, derivados de óleos vegetais, de algas e de biomassa. A utilização de resíduos como matéria-prima reduz os custos com tratamento de esgotos e disposição de resíduos.

- é biodegradável. Estudos mostram que o biodiesel de óleo de soja e canola são facilmente absorvidos pelo meio ambiente. A utilização de misturas contendo 20% v/v de biodiesel (B20) aumenta a biodegradabilidade do diesel em presença de água. Além disso, foi observado o crescimento de algas em tanques de estocagem de biodiesel.

- é um combustível não tóxico, pois a utilização de biodiesel provoca redução substancial na emissão de monóxido de carbono e material particulado. Além disso, é livre de enxofre e aromáticos, impede a formação de fuligem pois possui 10% v/v de oxigênio. A utilização de 20% v/v de biodiesel ao diesel reduz a emissão de dióxido de carbono em 15,66% v/v.

A transesterificação é a forma mais usual de produção de biodiesel. Essa reação consiste na mistura de um álcool, preferencialmente de baixo peso molecular, com um óleo vegetal ou gordura animal. Também chamada de alcoólise, a reação de transesterificação pode ocorrer na presença ou ausência de catalisador. A reação de transesterificação ocorre de forma mais rápida em presença de álcool de baixo peso molecular, como metanol e etanol.

A reação de transesterificação é acelerada por catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos, bases ou enzimas. Esses catalisadores têm como inconvenientes: a necessidade de purificação dos produtos (éster e glicerina) para retirada dos resíduos de catalisadores e a impossibilidade de seu reaproveitamento após a reação. Os catalisadores heterogêneos podem ser reaproveitados após reação e são facilmente removidos, tornando a etapa de purificação dos produtos (glicerina e éster) mais simples.

Nesse contexto, essa invenção descreve a produção de bioquerosene com alto grau de pureza (99% em peso de ésteres) utilizando o protótipo do destilador molecular centrífugo de alto desempenho. O bioquerosene é proveniente de várias fontes renováveis e possui as mesmas características do querosene proveniente do petróleo. Ressalta-se que, o querosene de origem fóssil contribui para a poluição ambiental (efeito estufa). Nesse sentido, pretende-se substituir o querosene por um produto similar de origem renovável e que contribuirá significativamente para a redução da poluição.

A busca na literatura patentária apontou alguns documentos relevantes que serão descritos a seguir.

O documento US 2007/0194016 revela um método de obtenção de biocombustíveis como o biodiesel, a biogasolina, o bioquerosene dentre outros cujo processo de obtenção compreende a passagem das espécies químicas por uma estrutura macroscópica dielétrica para um susceptor permeável a gás recebendo energia eletromagnética. Vários tipos de óleos vegetais e animais podem ser utilizados neste processo. A presente invenção difere deste documento pelo fato do processo de produção compreender o uso de um catalisador.

O documento WO 2007/143803 revela um método de transesterificação para a produção de alquil ésteres, que compreende o uso de um material glicérido de origem vegetal e um catalisador básico ou ácido e um catalisador à base de guanidina. Os catalisadores básicos são NaOH, KOH, NaOCH₃, NaOCH₂CH₃, KOCH₃, KOCH₂CH₃, e os ácidos são H₂SO₄, HCl e os catalisadores à base de guanidina são: N-alquil guanidina, N,N'-de alquil guanidina; N,N - dialquil guanidina; N,N',N'' - trialquil guanidina; N, N, N'-trialquil guanidina; N,N,N',N' tetraalquil guanidina; N,N,N',N' tetraalquil guanidina e N, N, N', N,N'' pentaalquil guanidina. Especificamente, o alquil éster produzido pelo processo deste documento é o biodiesel. A presente invenção difere deste documento pelo fato do alquil éster produzido ser o bioquerosene.

O documento US 2006/0058540 revela um método de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador.

Especificamente, o catalisador descrito neste documento é um sal ou uma base de um composto orgânico e um ácido carbônico. Especificamente, o composto orgânico é um composto contendo nitrogênio, e o composto básico é uma guanidina, como o carbonato de guanidina, e derivados da 1-aminoguanidina, como o 1-aminoguanidina hidrogenocarbonato. Especificamente, o produto obtido no processo deste documento é o biodiesel. A presente invenção difere deste documento pelo fato de compreender uma etapa de purificação do produto obtido originando o bioquerosene.

O documento WO 2007/025360 revela um método de transesterificação que compreende a reação entre mono, di e triglicerídeos de óleos vegetais e gorduras animais e um álcool de cadeia curta em proporção molar que varia entre 3 e 15. Especificamente, a reação deste documento transcorre a temperaturas entre 80 e 250°C, pressões maiores que a pressão atmosférica, velocidades de agitação entre 400 e 1500 rpm, tempo de residência ou tempo espacial de 5 a 1000 minutos. Especificamente, o álcool utilizado é um álcool hidratado e o catalisador é um catalisador sólido básico à base de hidrotalcita que passa por um processo de calcinação entre 250 e 900 °C. A presente invenção difere deste documento pelo processo de transesterificação não compreender um catalisador à base de hidrotalcita.

O documento US 6,359,157 revela um processo de transesterificação de óleos e gorduras vegetais com álcoois de cadeia curta que compreende o uso de um catalisador que é um sal metálico de um aminoácido ou um derivado de aminoácido. Especificamente, o catalisador utilizado é um catalisador insolúvel no álcool de cadeia curta, sendo a catálise uma catálise heterogênea. A presente invenção difere deste documento pelo fato do catalisador ser um catalisador homogêneo e por não compreender um sal metálico de um aminoácido ou um derivado de aminoácido.

O documento US 6,187,939 revela um método de esterificação de ácidos graxos e de obtenção de combustíveis compreendendo ácidos graxos cuja reação com um álcool não compreende o uso de um catalisador. Especificamente, o álcool utilizado neste processo encontra-se em estado

supercrítico e o produto obtido compreende o diesel, aditivos para combustíveis e óleos lubrificantes. A presente invenção difere deste documento pelo fato de não compreender o uso de álcool em estado supercrítico e pelo fato de compreender o uso de um catalisador.

5 Portanto, não foi encontrado na literatura nenhum documento que antecipe ou sequer sugira as particularidades da presente invenção.

Sumário da Invenção

É um objeto da presente invenção um processo de obtenção do bioquerosene que compreende as etapas de:

- 10 a) reagir uma mistura compreendendo:
- um material rico em glicerídeos;
 - um álcool de cadeia curta C1-C5; e
 - pelo menos um catalisador homogêneo; e
- b) separar as fases éster e glicerina.

15 O tempo de reação da etapa a) pode variar de 1 minuto a 3 horas. Em uma realização preferencial, o tempo de reação da etapa a) é 10 minutos

Especificamente, o material rico em glicerídeos do pedido de patente é o óleo de côco e/ou babaçu e o álcool de cadeia curta é o etanol. O material rico em glicerídeos pode ser um óleo vegetal, um óleo animal, um óleo mineral bem
20 como a mistura dos mesmos e poder ser substituído por derivados de óleos vegetais, de algas e biomassa.

É também um objeto da presente invenção, um combustível obtido de fonte renovável. Especificamente, o biocombustível da presente invenção é o bioquerosene.

25 Especificamente, o bioquerosene da presente invenção apresenta características semelhantes ao querosene derivado petróleo e pode ser utilizado como querosene de aviação.

Descrição Detalhada da Invenção

O presente aperfeiçoamento refere-se a um processo de obtenção de
30 biocombustíveis com ampliação da linha de matérias primas que podem ser utilizados na produção de bioquerosene. O processo de purificação do

bioquerosene e de intermediários ocorre através do destilador molecular e evaporador de filme descendente que operam entre 0,001mmHg e 10mmHg. A utilização de matérias primas renováveis, tais como: derivados de óleos vegetais, de algas e de biomassa, com ênfase na produção/purificação de bioquerosene, independe da forma, ou técnica, de como ele é gerado, visto que os biocombustíveis são fabricados por meio de reações de esterificações, transesterificações, hidrólises, fermentações, etc.

Material Glicerídeo

A expressão "material glicerídeo" diz respeito a óleos e/ou gorduras vegetais e/ou animais que contenha triglicerídeos e/ou diglicerídeos e/ou monoglicerídeos e/ou ácidos graxos livres. Os materiais glicerídeos úteis para a realização da invenção incluem, mas não se limitam a óleo de soja, óleo de algodão, óleo de côco, óleo de babaçu, óleo de milho, óleo de canola, óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata* e/ou *Acrocomia totai mart*), óleo de palma (dendê), óleo de amendoim, óleo de pequi (*Cariocar brasiliensis* e/ou *Cariocar coriaceus*), óleo de ouricuri (*Syagrus coronata*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* e/ou *Jatropha marcocarpa*), demais gorduras vegetais e/ou animais, como por exemplo, gorduras de frango, porco e/ou sebo bovino,, incluindo-se também óleos e gorduras residuais de frituras. Adicionalmente, o "material glicerídeo" pode ser escolhido dentre óleos, neutros, ácidos, brutos, degomados, semi-refinados e/ou refinados bem como a mistura dos mesmos.

O óleo vegetal correspondeu especificamente a óleo de côco de praia ou de babaçu.

O material rico em glicerídeos poder ser substituído por ésteres de reações de transesterificação e/ou esterificação de óleo vegetais e gorduras animais, hidrocarbonetos saturados ou parcialmente saturados de processos fermentativos e hidrocarbonetos provenientes do craqueamento térmico.

Álcool de cadeia curta

Os álcoois de cadeia curta da presente invenção são preferencialmente escolhidos dentre os álcoois com até 5 átomos de carbono. Exemplos de tais álcoois incluem, sem, contudo limitar, metanol, etanol, propanol, butanol,

isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, amílico e/ou seus isômeros dentre outros possíveis, bem como a mistura dos mesmos.

Especificamente, o solvente da presente invenção deve apresentar proporção molar solvente: óleo vegetal variando de 3:1 a 15:1 (p/p).

5 Especificamente o solvente da presente invenção é o etanol utilizado na proporção 10:1 em relação ao óleo vegetal.

Catalisador Homogêneo e Heterogêneo

O catalisador da presente invenção é um catalisador escolhido do grupo que compreende os catalisadores básicos tais como o NaOH, KOH, NaOCH₃,
10 NaOCH₂ CH₃, KOCH₃, KOCH₂ CH₃, dentre outras possíveis bem como a mistura das mesmas, as guanidinas tais como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), dentre outras possíveis, bem como a mistura das mesmas. Ainda podem ser utilizados catalisadores suportados, como em silicatos, aluminatos; catalisadores heterogêneos, como
15 sulfato de zircônio, óxidos de metais de transição, óxidos de metais alcalinos e terrosos; e catalisadores com metais de transição, como Zn, Cr, entre outros.

Especificamente, o catalisador é utilizado em proporção molar que varia de 0,01 a 3% em peso em relação ao óleo vegetal.

Especificamente, na presente invenção o catalisador homogêneo é o
20 NaOH e KOH e o catalisador heterogêneo é a guanidina. Sendo utilizado uma massa de catalisador de até 1% em peso da massa de óleo vegetal.

Processo de produção do bioquerosene

O processo de produção do bioquerosene da presente invenção compreende as etapas de:

- 25 a) reagir uma mistura compreendendo:
- um material rico em glicerídeos;
 - um álcool de cadeia curta C1-C5; e
 - pelo menos um catalisador homogêneo; e
- b) separar as fases éster e glicerina.

30 Diversos fatores influenciam o resultado do processo. Pode-se citar, por exemplo, o tempo de reação, a temperatura e proporção de reagentes. Em

relação ao tempo de reação, ele deve ser ajustado de forma a consumir todos os reagentes. Ele pode variar dentro de uma faixa que vai de 1 minuto a 3 horas, sendo que preferencialmente a reação tem a duração de 10 minutos. A temperatura do processo é escolhida de forma a manter uma velocidade de reação adequada sem causar degradação aos reagentes. Preferencialmente a temperatura é escolhida dentro de uma faixa que vai de 20 e 80 °C. Em relação a razão entre os reagentes, a proporção molar entre o álcool de cadeia curta e o material rico em glicerídeos varia de 3:1 a 15:1 (p/p). Especificamente, a proporção molar da presente invenção é 10:1.

A etapa de reação do processo de produção de bioquerosene da presente invenção pode ser realizada em um reator em batelada, reator contínuo, reator de alta performance e de alta rotação (ultra-shear reator), destilação reativa, microreatores, reatores com ultrassom, micro-ondas, reatores tubular, reatores tubular em série com reatores de agitação contínua, coluna com resina de troca-iônica, reator com duas fases a altas temperaturas, ou arranjo entre eles.

Separação de fases éster-glicerina

A separação das fases é realizada por qualquer método de separação de fases já descrito no estado da técnica como a lavagem, neutralização, métodos de destilação como a destilação em destilador molecular centrífugo, a purificação em coluna, dentre outros possíveis, bem como a mistura dos mesmos.

Especificamente, a purificação/separação da presente invenção é realizada pela lavagem com água acidificada a temperaturas entre 75°C e 90°C, que proporciona a neutralização do produto obtido, em seguida, a mistura é filtrada a vácuo, em presença de sulfato de sódio anidro (desumidificante), e destilação em destilador molecular à 50-180°C e pressão entre 0,001mmHg e 10mmHg absoluta. Especificamente, temperatura de 90°C e pressão de 7 mmHg favoreceram uma maior concentração do produto desejado.

As condições operacionais que proporcionaram maior conversão reacional em menor tempo foram as correspondentes a 1% em peso de catalisador básico, razão molar etanol: óleo de côco de 10:1, tempo de reação de 10 minutos e temperatura de reação correspondente a 50°C.

- 5 Os exemplos mostrados a seguir não têm a intenção de limitar o escopo da invenção, mas apenas de mostrar uma das formas de concretização dentre várias possíveis.

Exemplo 1. Caracterização da matéria prima

- 10 O bioquerosene foi produzido mediante transesterificação de óleo de côco de praia, em presença de catalisadores alcalinos, derivados de guanidina e álcool etílico. O óleo de côco (matéria prima) foi caracterizado utilizando as seguintes metodologias:

Exemplo 1.1. Identificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa

- A identificação dos ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa.
- 15 Os ácidos graxos foram convertidos em ésteres metílicos (FAME) e analisados no cromatógrafo gasoso, utilizando uma coluna tipo DB23 (30 m x 0,53 mm) e detector de ionização de chamas. A Tabela 1 mostra a composição do óleo de côco. A determinação da composição do óleo de côco permitiu o cálculo do peso molecular desse óleo. Verifica-se na Tabela 1 que o óleo de côco é
- 20 constituído em sua maioria de ácidos graxos de cadeia curta (entre C8-C14), o que possibilita a formação de ésteres de baixo peso molecular e características semelhantes ao querosene de aviação.

25

Tabela 1 – Composição do óleo de côco

Acido	(%)
Caprilico (C8:0)	3,03
Caprico (C10:0)	3,15
Láurico (C12:0)	37,46
Mirístico (C14:0)	22,87
Palmítico (C16:0)	14,41
Esteárico (C18:0)	3,64

Oléico (C18:1)	12,00
Linoleico (C18:2)	3,43

Exemplo 1.2. Determinação da acidez

A análise dos ácidos graxos livres foi realizada de acordo com a metodologia AOCS Ca 5a – 40. A amostra foi dissolvida em álcool etílico e titulada com hidróxido de sódio. A percentagem de ácidos graxos livres foi calculada em termos de ácido oléico, de acordo com a equação (1).

$$\%AGL = \frac{mL \text{ de alcali} \times N \times 28.2}{\text{massa (g de amostra)}} \quad (1)$$

Nesta equação, mL de alcali representa o volume de hidróxido de sódio utilizado e N corresponde a normalidade do hidróxido de sódio. A constante 28,2 está relacionada ao peso molecular do ácido oléico. A acidez do óleo de côco foi correspondente a 0,131% ou 0,262 mg de KOH/g. Ressalta-se que, a determinação da acidez é de fundamental importância para a escolha do catalisador da reação, uma vez que acidez superior a 1% ocasionaria consumo do catalisador, formação de sabão e redução da conversão reacional.

Exemplo 1.3. Cromatografia líquida

A análise da composição da reação de transesterificação foi realizada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho, também conhecida como high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC), essa análise permitiu a medida exata da composição da reação, ou seja, concentração de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres e glicerina.

As colunas cromatográficas utilizadas formam duas colunas Waters Styragel® HR1 e HR2, em série. Foi utilizado detector de índice de refração. A fase móvel utilizada foi tetrahidrofurano, com fluxo de 1 mL / min, a 40°C. A preparação da amostra consiste na diluição de 100 mg da amostra em 10 mL desse solvente (tetrahidrofurano).

Exemplo 2. Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é influenciada por diversas variáveis, tais como: nível de agitação, tempo de reação, temperatura de reação, concentração de catalisador, quantidade e qualidade da matéria-prima,

concentração de álcool utilizado (medida em termos de razão molar etanol: óleo de côco). Visando obter uma alta conversão da reação num menor tempo foram testadas as seguintes condições operacionais:

- Temperatura de reação: 30, 40, 50, 60 e 75°C.
- Concentração de catalisador: 0,5 a 1,5% em peso do óleo de côco.
- Razão molar: 6:1 a 12:1

Para cada ensaio foram retiradas amostras nos seguintes intervalos: 0,5; 1; 2; 5; 7; 10; 12; 15; 20 e 30 minutos. Essas amostras foram analisadas no HPSEC, através do qual foi determinada a conversão em bioquerosene.

As condições operacionais que proporcionaram maior conversão reacional em menor tempo foram as correspondentes a 1% em peso de catalisador básico, razão molar etanol:óleo de côco de 10:1, tempo de reação de 10 minutos e temperatura de reação correspondente a 50°C. Nessas condições, foi atingida uma conversão de 97% em peso de bioquerosene, ou seja, para cada 400 gramas de óleo de côco utilizado restaram apenas 12 gramas de óleo de côco sem reagir (monoglicerídeo).

A obtenção do bioquerosene em escala de laboratório pode ser realizada da seguinte forma:

Inicialmente, o óleo de côco (400g), foi adicionado ao reator (reator com agitação mecânica de 1litro) e aquecido até a temperatura desejada. Em seguida, o catalisador (NaOH) foi diluído no etanol e adicionado ao óleo. Após o tempo desejado, foi interrompida a agitação e a mistura foi resfriada, finalizando a reação. Em seguida, a mistura foi para o rota-evaporador, nesse equipamento é realizada a destilação do excesso de álcool usado na reação. A concentração de catalisador correspondeu a 1% p/p da massa de óleo de côco, enquanto que, a quantidade de álcool etílico foi calculada com base no número de moles do óleo de côco, como detalhado na Equação1. Foram testadas diversas razões molares entre o etanol e o óleo de côco, sendo que a proporção 10:1 proporcionou maior conversão. Dessa forma, para cada 400 g de óleo de côco foi utilizado 253 g de álcool etílico e 4 gramas de catalisador.

$$mol_{coco} = \frac{m_{coco}}{Mw} \quad (1)$$

$$mol_{coco} = \frac{400}{722} = 0,55$$

$$mol_{etanol} = mol_{coco} * 10$$

$$massa_{etanol} = mol_{etanol} * Mw_{etanol} = 0,55 * 10 * 46 = 253g$$

5 Onde: Mw_{coco} corresponde ao peso molecular do óleo de côco calculado com base na composição dos ácidos graxos.

10 A mistura obtida no rota-evaporador foi para um funil de separação, sendo obtidas duas fases. A fase inferior é rica em glicerina e possui coloração alaranjada em consequência do resíduo de catalisador. A fase superior é constituída de éster e impurezas e possui coloração amarelada.

Exemplo 3. Purificação dos produtos formados

A purificação do bioquerosene foi realizada nas seguintes etapas:

Exemplo 3.1 Lavagem e neutralização

15 Após a separação, a fase éster foi lavada com água acidificada e aquecida a 75°C. Uma quantidade mínima de água foi utilizada,, correspondente a 10% do peso de éster, o que possibilitou uma diminuição das perdas de éster por lavagem. A água utilizada foi acidificada com gotas de ácido clorídrico. A água foi adicionada ao éster e, após agitação vigorosa, essa
20 mistura vai para um funil de separação e em seguida, foi medida a acidez da fase aquosa com o uso de papel indicador de pH. Normalmente, foram necessárias três lavagens para a obtenção de um pH neutro. Foram testadas várias temperaturas e concluiu-se que temperaturas entre 75°C e 90°C permitiam uma separação mais rápida.

25 Em seguida, adicionou-se ao éster uma pequena quantidade de desumidificante (sulfato de sódio anidro), para retirada de resíduos de água. Após filtração a vácuo, determinou-se a umidade do éster por meio do Karl Fisher, foi encontrado um teor de água correspondente a 0,1%.

Exemplo 3.2. Destilação molecular

A concentração dos ésteres de menor peso molecular foi feita no destilador molecular ou no evaporador de filme descendente, ou destilação de passo curto (short path distillation) como também é conhecida, é um processo de separação não convencional indicado para a separação de misturas líquidas homogêneas que contenham substâncias termosensíveis de alto peso molecular (tipicamente superior a 180g/mol) e baixa volatilidade. Neste processo, a mistura é alimentada a um destilador que possui um evaporador dotado de um condensador interno. Este evaporador opera sob alto vácuo e fornece o calor necessário para que parte das moléculas alimentadas se volatilize. As moléculas que se volatilizaram migram para o condensador, tornam a se liquefazer e são retiradas do equipamento. Assim sendo, este processo origina duas correntes efluentes que são retiradas do processo. Uma constituída de material que não se volatilizou, chamada de resíduo, e outra formada pelas moléculas que se volatilizaram durante o processo, chamada de destilado.

A etapa de destilação poder ser realizada em destilador molecular centrífugo, e/ou destilador molecular de filme descendente, e/ou evaporador de filme descendente, e/ou destilador de filme descendente, e/ou evaporador de filme para purificar ésteres, hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos parcialmente saturados e hidrocarbonetos provenientes do craqueamento térmico.

A destilação do bioquerosene pode ser realizada entre 50°C e 180°C e pressão entre 0,001mmHg e 10mmHg absoluta. Foi obtido o bioquerosene no destilado sem coloração (incolor) e no resíduo uma mistura de ésteres de maiores pesos moleculares com coloração amarelada. A destilação molecular permitiu a completa concentração dos ésteres mais leves (C8-C14) e completa eliminação dos resíduos provenientes da matéria prima (ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos), promovendo um produto de alta pureza.

Exemplo 3.3. Determinação do rendimento

O rendimento da reação foi determinado com base na massa de produto destilado e correspondeu a 90%.

Exemplo 3.4. Caracterização do produto

Foram realizadas várias análises que possibilitaram a caracterização do bioquerosene, tais como:

- curva de destilação a pressão reduzida (realizada no IPT);
- análise de umidade (IPT e UNICAMP);
- composição (IPT e UNICAMP);
- ponto de fulgor (IPT)
- acidez (UNICAMP).

A Tabela 2 lista as análises realizadas e compara com as especificações da agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Tabela 2 – Propriedades do Bioquerosene

CARACTERÍSTICA	VALOR OBTIDO	LIMITE (ANP)	ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	límpido	claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente	Visual / -	Visual / D 4176 (Procedimento 1)
COMPOSIÇÃO				
Aromáticos, máx (3) ou	0% volume	25,0% volume	14.932	D 1.319
Aromáticos totais, máx. (3)		26,5	-	D 6.379
Enxofre Total, máx.	0% massa	0,30 % massa	6.563 , 14.875 , 14.533 , -	D 1.266, D 1.552 D 2.622, D 4.294, D 5.453
Enxofre mercaptídico, máx. ou Ensaio Doctor (4)	0% massa	0,0030% massa	6.298	D 3.227
	Negativo	Negativo	14.642	D 4.952
Componentes na expedição da refinaria produtora (5)				

Fração hidroprocessada	0% volume	Anotar	-	-
Fração severamente hidroprocessada	0% volume	Anotar	-	-
VOLATILIDADE				
Destilação (6)			9.619	D 86
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)	251°C	anotar		
10% vol. Recuperados, máx.	°C	205,0		
50% vol. Recuperados	°C	anotar		
90% vol. Recuperados	°C	anotar		
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.	343°C	300,0		
Resíduo, máx.	<0,05% volume	1,5		
Perda, máx.	% volume	1,5		
Ponto de Fulgor, mín.	50°C	40,0 ou	7.974	D 56
		38,0	-	D 3.828
Teor de mono, di e triglicerídeos	0,5%	-	-	BS EM 14105-03
Massa Específica a 20°C (7)	834,8kg/m ³	771,3 – 836,6	7.148 ou 14.065	D 1.298 ou D 4.052
FLUIDEZ				
Viscosidade a -20°C, máx.	3,02 (mm ² /s) cst	8,0	10.441	D 445
COMBUSTÃO				
Naftalenos, máx.	0% volume	3,00	-	D 1.840

Exemplo 4: Produção de ésteres metílicos ou etílicos ou a mistura dos mesmos a partir de óleo de côco.

- Os ésteres metílicos, ou etílicos, ou a mistura dos mesmos, obtidos a partir de óleos vegetais foram submetidos a uma etapa de purificação/destilação por equipamento de destilação molecular para a separação de compostos de cadeias mais curtas, compostos principalmente por ésteres formados por ácidos graxos com C8 a C16 carbonos. A fração

destilada obtida, rica nestes compostos, apresenta propriedades de bioquerosene, com baixo ponto de congelamento. No presente exemplo foram submetidos 10 Kg de óleo de coco como matéria prima com característica líquida e coloração amarela, ao processo de destilação molecular (centrífugo) a uma pressão de 70 μ bar e uma temperatura de 90°C. A concentração dos ésteres obtidos de óleo de côco refinado foram para C8=3,03% em peso; C10=3,15% em peso; C12=37,46% em peso; C14=22,87% em peso; C16=14,41% em peso; C18 (esteárico + oléico + linoléico)=19,07% em peso. O destilado obtido apresentou-se com uma pureza de 99,9% (C8 a C16), uma massa de 8,1kg (ésteres com cadeias entre C8 e C16) e um rendimento de 81% em peso com coloração incolor. O resíduo obtido apresentou-se com massa de 1,9kg (ésteres com cadeia entre C18 e C20) e coloração amarelada.

Exemplo 5: Purificação de hidrocarbonetos (parcialmente saturados) entre C8 e C20.

Este exemplo caracteriza um melhor refino ao produto final através dos mesmos equipamentos para uma maior pureza. No presente exemplo foram submetidos 100 Kg de uma mistura de hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico ou hidrocarbonetos parcialmente saturados obtidos por processo fermentativo contendo entre C8 a C20 como matéria prima, ao destilador molecular ou evaporador de filme descendente a uma pressão de 7mmHg e uma temperatura de 90°C. O destilado obtido apresentou-se com uma pureza de 99,9% (C8 a C16), uma massa de 78 kg (hidrocarbonetos com cadeias entre C8 e C16) e um rendimento de 78% em peso. O resíduo obtido apresentou-se com massa de 22 kg (hidrocarbonetos com cadeia entre C18 e C20). A seguir os compostos foram hidrogenados para a obtenção de combustíveis estáveis quimicamente, com moléculas saturadas.

Exemplo 6: Produção de biocombustíveis obtidos a partir da fermentação de carboidratos.

Biocombustíveis obtidos a partir da fermentação de carboidratos, como sacarose, por bactérias, como *Escherichia coli*, modificada geneticamente, ou não, são separadas do meio fermentativo e a seguir são purificadas por destilação molecular, ou por destilador de filme descendente, obtendo o bioquerosene com alto grau de pureza. No presente exemplo foram submetidos 100 Kg de uma mistura de hidrocarbonetos entre C8 e C20 composta por 80% de C8 a C16 e 20% de C18 a C20 como matéria prima, ao processo de destilação molecular (centrífugo) ou evaporador de filme descendente a pressão entre 0,001mmHg e 10mmHg e temperatura entre 50-180°C. O destilado obtido apresentou-se com uma pureza de 99,9% (C8 a C16), uma massa de 79 kg (hidrocarbonetos com cadeias entre C8 e C16) e um rendimento de 79% em peso. O resíduo obtido apresentou-se com massa de 21 kg (hidrocarbonetos com cadeia entre C18 e C20).

Reivindicações

1. Processo de obtenção de bioquerosene **caracterizado** por compreender as etapas de:
 - 5 a. reagir uma mistura compreendendo:
 - i. um material rico em glicerídeos
 - ii. um álcool de cadeia curta C1-C5; e
 - iii. pelo menos um catalisador homogêneo e/ou heterogêneo;
 - e
 - 10 b. purificação e separação das fases éster e glicerina.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo material rico em glicerídeos poder ser substituído por ésteres de reações de transesterificação e/ou esterificação de óleo vegetais e gorduras animais, hidrocarbonetos parcialmente saturados de processos fermentativos, hidrocarbonetos saturados de hidrogenação de
- 15 hidrocarbonetos parcialmente saturados ou do processo de fermentação e hidrocarbonetos provenientes do craqueamento térmico
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material rico em glicerídeos ser escolhido do grupo que compreende óleos e/ou
- 20 gorduras vegetais e/ou animais que contenham triglicerídeos e/ou diglicerídeos e/ou monoglicerídeos e/ou ácidos graxos livres.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo material rico em glicerídeos ser escolhido do grupo que compreende óleo de soja, óleo de algodão, óleo de côco, óleo de babaçu, óleo de milho, óleo
- 25 de canola, óleo de macaúba, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de pequi, óleo de ouricuri, óleo de pinhão manso, gorduras de frango, porco e/ou sebo bovino, gorduras residuais de frituras e combinações dos mesmos.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo óleo ser
- 30 uma mistura de óleo de coco de praia e óleo de babaçu.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo álcool ser escolhido do grupo que compreende metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, amílico e mistura dos mesmos.
- 5 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo álcool ser etanol.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela proporção molar álcool: óleo vegetal estar compreendida na faixa que vai de 3:1 a 15:1 (p/p).
- 10 9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pela proporção molar ser aproximadamente 10:1.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo catalisador ser escolhido do grupo que compreende NaOH, KOH, NaOCH₃, NaOCH₂ CH₃, KOCH₃, KOCH₂ CH₃, guanidinas, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), e
15 mistura das mesmas, catalisadores suportados, catalisadores heterogêneos, catalisadores com metais de transição.
11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo catalisador ser escolhido do grupo que compreende NaOH, KOH e
20 guanidina.
12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo catalisador estar presente em uma concentração de 0,01% a 10,0% em peso da massa de óleo vegetal.
13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela
25 temperatura de reação estar compreendida em uma faixa que vai de 20 e 80 °C.
14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa a) ocorrer dentro de uma faixa que vai de 1 minuto a 3 horas.
15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa
30 de purificação compreender:

a. lavagem e neutralização com água acidificada a temperaturas entre 75°C e 90°C;

b. filtração com sulfato de sódio anidro (desumidificante) que proporciona a retirada de traços água;

5 c. destilação por destilador molecular a temperaturas entre 50°C e 180°C e pressão entre 0,001mmHg e 10mmHg absoluta, e/ou destilação a vácuo entre 0,001mmHg e 10mmHg absoluta e/ou destilação/evaporação em filme descendente ou centrifuga sob vácuo, entre 0,001mmHg e 10mmHg absoluta.

10 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pela etapa de purificação poder ser realizada com pelo menos uma das etapas.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato da etapa de destilação poder ser realizada em destilador molecular centrífugo, e/ou destilador molecular de filme descendente, e/ou
15 evaporador de filme descendente, e/ou destilador de filme descendente, e/ou evaporador de filme para purificar ésteres, hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos parcialmente saturados e hidrocarbonetos provenientes do craqueamento térmico.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por possuir:

- 20 a. 1% em peso de catalisador básico;
b. razão molar etanol: óleo de côco de 10:1;
c. tempo de reação de 10 minutos; e
d. temperatura de reação correspondente a 50°C

25 19. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da etapa de reação poder ser realizada em um reator em batelada, reator contínuo, reator de alta performance e de alta rotação (ultra-shear reator), destilação reativa, microreatores, reatores com ultrassom, micro-ondas, reatores tubular, reatores tubular em série com reatores de agitação contínua, coluna com resina de troca-iônica, reator com duas
30 fases a altas temperaturas, ou arranjo entre eles.

- 5 20. Bioquerosene **caracterizado** por ser obtido pelo processo conforme definido nas reivindicações de 1 a 19, e compreender ésteres ou hidrocarbonetos com cadeias entre C8 e C16, 79% a 99% em peso de ésteres ou hidrocarbonetos, ponto de ebulição de 343°C, 0% de teor de aromáticos, ponto de fulgor mínimo de 50°C e 0% de naftalenos em volume.