



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

(21) **PI0905128-7 A2**

(22) Data de Depósito: 21/12/2009  
(43) Data da Publicação: 15/03/2011  
(RPI 2097)



(51) *Int.Cl.:*  
B01J 37/00  
B01J 21/20  
B01J 23/06  
C07C 67/03  
C11C 3/10  
C10L 1/02

(54) Título: **PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS POR MEIO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS, ASSOCIANDO PELO MENOS UMA SOLUÇÃO SÓLIDA DE  $Zn_xAl_2O_{3+x}$  E  $ZnO$**

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2008 FR 08 07413

(73) Titular(es): IFP

(72) Inventor(es): Bernadette Rebours, Delphine Bazer-Bachi, Sylvie Maury, Vincent Coupard

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS POR MEIO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS, ASSOCIANDO PELO MENOS UMA SOLUÇÃO SÓLIDA DE  $Zn_xAl_2O_{3+x}$  E  $ZnO$ . A presente invenção refere-se a um processo de preparo de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono a partir de um óleo vegetal ou animal, neutro ou ácido, virgem ou reciclado, com monoálcoois de 1 a 18 átomos de carbono, em presença de um catalisador, associando pelo menos uma solução sólida de tipo  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ , na qual x está compreendido entre 0 e 1 (bornes excluídos) e  $ZnO$  livre presente entre 7 e 30 % em massa permite obter diretamente, em uma ou várias etapas, um éster utilizável como carburante ou combustível e uma glicerina pura.



PI0905128-7

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS POR MEIO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS, ASSOCIANDO PELO MENOS UMA SOLUÇÃO SÓLIDA DE  $Zn_xAl_2O_{3+x}$  e  $ZnO$ ".

#### Domínio da Invenção

A presente invenção refere-se a um novo processo de preparo de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos a partir de corpo graxo de origem vegetal ou animal; por catálise heterogênea.

A reação principalmente visada é uma transesterificação realizada, segundo o esquema I abaixo, e eventualmente uma reação acoplada esterificação e transesterificação, a esterificação sendo realizada segundo o esquema II abaixo.

#### Esquema I:

1 triglicerídeo + 3 álcoois  $\rightarrow$  3 ésteres de corpo graxo + glicerina

#### Esquema II:

Ácido graxo + álcool  $\rightarrow$  ésteres de ácido graxo + água

Ácido graxo + glicerina  $\rightarrow$  glicerídeo + água

#### **Técnica anterior**

Os ésteres de corpos graxos são atualmente utilizados em numerosas aplicações como carburantes diesel, combustíveis domésticos, solventes ecológicos, compostos de base para a fabricação de sulfonatos de álcoois graxos, de amidas, de dímeros de ésteres, etc.

No caso do carburante Diesel, que constitui atualmente uma aplicação maior dos ésteres de corpos graxos, um certo número de especificações foram estabelecidas, cuja lista, cujos limites e métodos fazem parte da norma EN 14214 (2003) aplicável atualmente na Europa. O éster deve conter pelo menos 96,5 % em massa de ésteres, no máximo 0,8 % em massa de monoglicerídeos, mais de 0,2 % em massa de diglicerídeos e mais de 0,2 % em massa de triglicerídeos, poucos ácidos graxos livres ( $<0,5$  mg de KOH por g), que podem ser corrosivos, menos de 0,25 % em massa de glicerina ligada e livre, e metais somente no estado de traços. Isto implica um

protocolo preciso para se obter a pureza desejada.

Quando se fabrica um éster a partir de óleo ou de graxa e de monoálcool, formam-se automaticamente, segundo a natureza do óleo engajado na partida, de 10 a 15 % em massa de um co-produto, que é a glicerina.

- 5 Essa glicerina pode ser valorizada em diversas aplicações, mas necessita previamente de ser purificada (eliminação dos metais, sais, água). A fim de atingir essa pureza, uma bi-destilação sob vácuo é frequentemente necessária.

- 10 Em resumo, a maior parte dos processos comerciais de fabricação de ésteres chegam bem facilmente a produtos brutos (ésteres e glicerina), que é preciso, todavia, purificar, de forma aprofundada por diversos tratamentos que oneram finalmente o preço da transformação.

- 15 É conhecida a produção dos ésteres metílicos pelas vias clássicas da catálise homogênea com catalisadores solúveis, como a soda ou o metilato de sódio, fazendo reagir um óleo neutro e um álcool como o metanol (por exemplo, JAOCS 61, 343-348 (1984)). Só se chega, todavia, a um produto puro utilizável como carburante e uma glicerina nas normas após numerosas etapas. Com efeito, a glicerina obtida é poluída pelos sais alcalinos ou os alcoolatos, embora a instalação de purificação da glicerina é quase tão onerosa quanto aquela que permite a produção do éster.

Os processos por catálise heterogênea oferecem a vantagem de produzir ésteres e glicerina isentos de catalisador, portanto, fáceis de purificar. Todavia, frequentemente é difícil obter, de forma econômica, ao mesmo tempo um éster e uma glicerina de grande pureza.

- 25 Numerosos óxidos de metais puderam ser utilizados para catalisar a reação de transesterificação. É o caso, recentemente, de óxido de zinco dopado ao lítio (Xie et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 10.1021/ie070597s) ou ao bário (Xie et al., Catalysis Letters (2007) 117, 159-165). Reddy et al. (Energy Fuels, 2006, 20, 1310) propõem a utilização de óxido de cálcio nanocristalino que, graças à formação, em presença de metanol, de espécies  $\text{Ca}(\text{OMe})_2$  apresenta o comportamento de um catalisador essencialmente heterogêneo. Numerosos autores estudaram também o com-
- 30

portamento do óxido de magnésio (Dossin et al., Applied Catalysis B, 2006, 61, 35-45). Esses óxidos de metais alcalino-terrosos apresentam solubilidades não nulas no metanol (Gryglewicz, Bioresour. Technol. 1999, 70, 249), o que apresenta problemas de lixívia e de estabilidade dos catalisadores, acarretando uma muito baixa atividade na reciclagem. A solução proposta para os catalisadores à base de óxido de zinco consistindo em regenerar o catalisador por impregnação de nitrato de lítio ou de bário não é transponível a uma utilização industrial. Além disso, com esse tipo de catalisadores, as espécies metálicas lixiviadas se acham nos produtos obtidos (éster e glicerina), acarretando uma degradação de sua qualidade e sua não conformidade com as especificações impostas sobre o biodiesel. A patente europeia EP-B-0 198 243 descreve a produção de ésteres metílicos por transesterificação de um óleo com o metanol, utilizando como catalisador uma alumina ou uma mistura de alumina e de óxido ferroso. Todavia, o VVH (volume de óleo injetado/volume de catalisador/hora) é baixo, a quantidade de glicerina coletada é muito inferior àquela prevista teoricamente e a pureza dos ésteres obtidos é bem pequena (compreendida entre 93,5 e 98 %).

Processos que utilizam um sistema catalítico à base de óxidos metálicos sozinhos ou associados, depositados ou não sobre uma alumina foram descritos. A patente FR-B-2 752 242, em nome da Requerente, descreve a utilização de catalisadores sólidos e não solúveis formados a partir de óxido de zinco e de alumina ou de aluminato de zinco, na qual o teor em óxido de zinco livre está limitado a 2 % em massa.

O pedido de patente EP 1 468 734 depositado em nome da Requerente propõe um processo de preparo de um catalisador, compreendendo o aluminato de zinco, óxido de zinco e alumina e tendo propriedades mecânicas de resistência à compressão melhoradas, graças a uma substituição de uma parte do óxido de zinco por nitrato ou carbonato de zinco no processo de preparo. O teor em óxido de zinco livre está limitado a 2 % em massa. Nenhum dos resultados de testes catalíticos é apresentado nesse documento.

De maneira surpreendente, os inventores descobriram que a

utilização de um catalisador preparado segundo um modo operacional particular e contendo de fato mais de 7 % em massa de ZnO livre não era prejudicial à estabilidade do catalisador, nem à lixívia do zinco no meio reacional. Bem, ao contrário, uma vantagem foi encontrada em utilizar esses catalisadores, contendo notadamente mais de 2 % em massa de ZnO livre contrariamente ao ensinamento da patente EP-1 468 734 e possuindo propriedades mecânicas adaptadas a uma utilização nos reatores industriais.

#### Descrição detalhada da invenção

A presente invenção descreve um processo de melhoria da patente FR-B-2 752 242 para o preparo de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 16 átomos de carbono e de glicerina no qual se faz reagir um corpo graxo de origem animal ou vegetal, com um monoálcool alifático, contendo de 1 a 18 átomos de carbono, em presença de pelo menos um catalisador heterogêneo contendo ZnO e pelo menos uma solução sólida de fórmula geral  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ , o ZnO livre estando presente entre 7 e 30 % em massa e x compreendido no intervalo ]0; 1[.

De forma preferida, o teor em óxido de zinco livre está entre 10 e 30 % em massa.

O processo de preparo do catalisador utilizado na presente invenção compreende pelo menos as seguintes etapas:

- 1) pré-mistura dos pós (óxido de zinco e precursor de alumina ou bem óxido de zinco,  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  e precursor de alumina) por colocação em rotação dos braços de um malaxador;
- 2) malaxagem dos pós em presença de pelo menos um agente peptizante (ácido mineral ou orgânico);
- 3) extrusão da pasta obtida após malaxagem, a uma pressão compreendida entre 3 e 10 MPa;
- 4) tratamento térmico, compreendendo pelo menos:
  - d1) uma etapa de secagem dos extrudados obtidos na etapa c/
  - d2) uma calcinação sob ar
- 5) eventualmente uma moagem, visando uma enformação diferente do extrudado obtido no final das etapas precedentes.

Um outro modo de preparo do catalisador utilizado na presente invenção compreende as seguintes etapas:

a) peptização do precursor de alumina em presença de pelo menos um agente peptizante de tipo ácido mineral ou orgânico;

5 b) acréscimo de pelo menos um óxido de zinco, ou de pelo menos um óxido de zinco e de um óxido misto  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  à pasta obtida na etapa a/ e malaxagem da mistura obtida;

c) extrusão da pasta obtida após malaxagem, a uma pressão compreendida entre 3 e 10 MPa;

10 d) tratamento térmico, compreendendo pelo menos:

d1) uma etapa de secagem dos extrudados obtidos na etapa c/

d2) uma calcinação sob ar;

e) eventualmente uma moagem visando uma enformação diferente do extrudado obtido no final das etapas precedentes.

15 O catalisador utilizado na presente invenção pode estar sob a forma de pó, de extrudados, de esferas ou de pastilhas.

Fontes de ZnO, de alumina e de aluminato:

20 Numerosos métodos de preparo de óxido de zinco são descritos na literatura: processo indireto, ainda denominado processo francês, o processo direto, também denominado processo americano, ou ainda, por desidratação de hidróxido de zinco obtido por precipitação, por decomposição dos diferentes precursores do zinco, quer sejam comerciais ou obtidos por uma precipitação preliminar.

25 Os óxidos de zinco comerciais podem ser utilizados na fabricação do sólido, de acordo com a invenção. Os compostos do zinco utilizados são escolhidos dentre os óxidos de zinco comerciais ou preparados por qualquer outra via de síntese.

30 O precursor de alumina utilizada corresponde à fórmula geral  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Pode-se, em particular, utilizar hidratos de alumina, tais como a hidrargilita, a gibbsita, a baierita ou a pseudo boemita e os géis de alumina amorfa ou essencialmente amorfos. Uma mistura desses produtos sob alguma combinação, qualquer que seja, pode ser também utilizada. Pode-se

também utilizar as formas desidratadas desses compostos que são constituídos de alumina de transição e que comportam pelo menos uma das fases consideradas no grupo: Rô, khi, eta, gama, kappa, teta e delta, que se diferenciam essencialmente pela organização de sua estrutura cristalina.

5                    No caso em que  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  é introduzido diretamente, quando da enformação, este pode ser preparado pelos métodos clássicos conhecidos do técnico: co-precipitação de precursores de alumínio e de zinco, síntese hidrotermal, via solo-gel, impregnação de precursores de zinco sobre alumina...

10                    A relação mássica  $Al_2O_3/ZnO$  está, de preferência, compreendida entre 70/30 e 40/60.

De maneira preferida, o agente peptizante é escolhido dentre o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o ácido acético e o ácido fórmico.

15                    A escolha do agente peptizante (sua quantidade, sua concentração, sua natureza) e as condições de malaxagem, tais como a velocidade de agitação, a duração da malaxagem e perda ao fogo utilizada são parâmetros importantes.

20                    A concentração em agente peptizante está, de preferência, compreendida entre 2 e 15 % em massa em relação aos óxidos, de forma ainda preferida entre 4 e 10 % em massa.

A malaxagem é realizada em um misturador, por uma duração de 5 a 75 min.

25                    A velocidade de rotação dos braços do malaxador é inferior a 150 rpm.

De forma preferida, a malaxagem é realizada por uma duração de 15 a 60 minutos, a uma velocidade de rotação dos braços do malaxador compreendida entre 15 e 75 rpm.

30                    A extrusão pode ser realizada, por exemplo, em uma extrudadora pistão, monoparafuso, ou biparafuso, utilizando qualquer tipo de fieira, por exemplo, cilíndrica, trilobada, quadrilobada, canelada, ou qualquer outra forma geométrica.

Os extrudados obtidos são submetidos a um tratamento térmico que consiste em uma secagem realizada a uma temperatura compreendida entre 0 e 150°C, depois em uma calcinação a uma temperatura compreendida entre 300 e 1100°C.

5 Muito preferencialmente, a secagem é feita entre 70 e 120°C e a calcinação entre 350 e 800°C.

A fase catalítica ativa, segundo a presente invenção  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  + 7 a 30 % ZnO é obtida, selecionando-se condições operacionais precisas e mais particularmente escolhendo o bom compromisso entre os parâmetros  
10 de malaxagem e de temperatura favoráveis à obtenção da fase ativa.

Uma vantagem do processo, de acordo com a invenção, que utiliza um catalisador contendo um teor em ZnO mais elevado do que aquele descrito na técnica anterior e pelo menos uma solução sólida de tipo  $Zn_xAl_2O_{3+x}$  reside em uma atividade catalítica melhorada, o que permite, por-  
15 tanto, trabalhar à mais baixa temperatura, diminuir o tempo de contato entre os reagentes e/ou limitar a relação álcool/corpo graxo em relação à técnica anterior, mantendo uma seletividade elevada em ésteres.

Uma outra vantagem da invenção reside no fato de esses sólidos catalisarem reações de transesterificação e de esterificação, segundo  
20 um processo de catálise heterogêneo. Assim, o catalisador não é consumido na reação e não se encontra dissolvido no meio reacional. Restando sob a forma sólida, é facilmente separado do meio reacional sem perda de catalisador e sem poluição do meio reacional por espécies dissolvidas ou resíduos de catalisador.

25 A atividade e a seletividade desse catalisador não é afetada pela reação de transesterificação ou de esterificação: o catalisador é estável e reciclável nas condições experimentais da reação. Esse tipo de catalisador é compatível com uma utilização em um processo industrial em contínuo, por exemplo, em camada fixa e no qual a carga de catalisador pode ser utilizada  
30 durante um longo período sem perda de atividade.

As propriedades mecânicas do catalisador utilizado na presente invenção são determinadas pelo teste de compressão grão a grão descrito

pelo método ASTM D 4179-88a. Esta consiste em medir a força de ruptura de cada partícula de uma amostra representativa compreendendo pelo menos 50 partículas. O resultado é ponderado pelo comprimento do extrudado.

O valor de EGG é a média das forças de ruptura medidas e levadas à unidade de comprimento do extrudado (expressa em daN.mm<sup>-1</sup>) para o conjunto das partículas da amostra.

No caso do catalisador utilizado, de acordo com a invenção, o valor EGG é superior a 0,8 daN.mm<sup>-1</sup> (decaNewton por milímetro de comprimento extrudado), de preferência superior a 1,0 daN.mm<sup>-1</sup>. A resistência mecânica do catalisador obtido é, portanto, amplamente aceitável para uma utilização em um processo industrial em camada fixa.

#### Corpos graxos

Os corpos graxos utilizados no processo da invenção correspondem a substâncias naturais ou elaboradas, de origem animal ou vegetal, contendo majoritariamente triglicerídeos, comumente agrupados sob os termos de óleo e de gorduras.

Dentre os óleos utilizáveis, podem-se citar todos os óleos comuns, como os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de palmiste, de copra, de babaçu, de colza (antigo ou novo), de girassol (clássico ou oléico), de milho, de algodão, os óleos de amendoim, de *pourghère* (*Jatropha curcas*), de rícino, de linho e de cânhamo, e todos óleos oriundos, por exemplo, do girassol ou de colza por modificação genética ou hibridação ou ainda proveniente de algas.

Podem-se também utilizar óleos de fritura, de *quarrissage*, óleos animais variados, como os óleos de peixes, de focas, de *équarrissage*, de porco, a banha, ou ainda gorduras oriundas do tratamento das águas usadas e mesmo gorduras de galinhas, pois os ésteres fabricados a partir de certos alcoóis como o álcool etílico, isopropílico ou butílico, permitem ganhar mais de 10°C em ponto de escoamento e, por conseguinte, utilizar na partida óleos mais saturados.

Dentre os óleos utilizados, podem-se ainda indicar óleos parcialmente modificados, por exemplo, por polimerização ou oligomerização,

como, por exemplo, os “standolies” de óleo de linho, de girassol e os óleos vegetais soprados.

Os óleos utilizados são neutros ou ácidos, virgens ou reciclados.

A presença de ácido graxo nos óleos não é *a priori* prejudicial.

5 Todavia, no caso de óleos de índice muito elevado de ácido (próximo de 10 mg de KOH/g), uma das possibilidades é de fazer preceder a reação de transesterificação de uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes, seja utilizando-se o mesmo álcool que aquele utilizado no processo de transesterificação em presença de um ácido forte como o ácido

10 sulfúrico ou ácidos sulfônicos solúveis ou suportados (de tipo resinas Amberlyst 15®, seja utilizando-se, de preferência, a glicerina com o mesmo sistema catalítico que aquele utilizado para a reação de transesterificação, para formar um éster de glicerol total ou parcial, à pressão atmosférica e, de preferência, sob vácuo e a temperaturas compreendidas entre 150 e 220°C.

15 Quando se utilizam óleos de fritura, que constituem uma matéria-prima barata para produzir um biodiesel, é necessário eliminar a mistura reacional dos polímeros de ácidos graxos, a fim de que a mistura de ésteres corresponda às especificações da norma EN 14214.

### Álcool

20 A natureza do álcool colocado em jogo no processo exerce um papel na atividade de transesterificação.

De maneira geral, é possível utilizar diversos monoálcoois alifáticos contendo, por exemplo, de 1 a 18 átomos de carbono, de preferência, de 1 a 12 átomos de carbono.

25 De forma ainda mais preferida, o monoálcool alifático contém de 1 a 5 átomos de carbono.

O mais ativo é o álcool metílico. Todavia, o álcool etílico e os álcoois isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e mesmo amílico, podem ser considerados. Álcoois mais pesados, tais como o álcool etil-hexílico ou o

30 álcool láurico podem também ser utilizados.

Pode-se vantajosamente acrescentar aos álcoois pesados o álcool metílico que facilita a reação.

Por outro lado, quando se prepara o éster etílico, pode-se utilizar uma mistura de álcool etílico e metílico, compreendendo de 1 a 50 % em peso, de preferência de 1 a 10 % em peso, de álcool metílico de maneira a aumentar a conversão.

#### 5 Condições operacionais da reação de transesterificação

O processo é operado a temperaturas compreendidas entre 130 e 220°C, a pressões inferiores a 10 MPa com um excesso de monoálcool em relação à estequiometria corpo graxo/álcool.

10 Geralmente, a reação pode ser operada segundo diferentes modos de realização.

A reação pode ser utilizada em descontínuo. Nesse caso, pode-se trabalhar em uma ou duas etapas, isto é, realizar uma primeira reação até 85 % a 95 % de conversão em ésteres, resfriar evaporando-se o excesso de álcool, decantar a glicerina e acabar a reação, aquecendo-se de novo entre 15 130°C e 220°C e acrescentando-se o álcool para se obter uma conversão total.

Pode-se também visar uma conversão de 98 % em ésteres, trabalhando suficientemente durante muito tempo em uma única etapa em condições apropriadas, por exemplo, aumentando-se a temperatura e/ou a 20 relação álcool/corpo graxo.

A reação pode ser utilizada em contínuo, em camada fixa ou com autoclaves e decantadores em série. Em um primeiro reator, realiza-se uma conversão parcial mais frequentemente inferior a 90 % e geralmente de aproximadamente 85 %, depois se decanta, evaporando-se o álcool e resfriando-se; em um segundo reator, conclui-se a reação de transesterificação 25 nas condições citadas, acrescentando-se uma parte de álcool que se evaporou anteriormente. Evapora-se finalmente em um evaporador o excesso de álcool e separam-se a glicerina e os ésteres por decantação.

Assim, ao final dessas duas etapas, obtém-se um biodiesel cor- 30 respondente às especificações. O nível de conversão é ajustado para se obter um éster carburante correspondendo às especificações e uma glicerina de pureza elevada, operando-se em uma ou duas etapas.

Caso se escolha um processo contínuo em camada fixa, pode-se com vantagem trabalhar a temperaturas de 130 a 220°C, de preferência 150 a 180°C, a pressões de 1 a 7 MPa, o VVH estando, de preferência, compreendido entre 0,1 e 3, de preferência de 0,3 a 2, na primeira etapa e a  
5 relação peso álcool/óleo variando de 3/1 a 0,1/1.

A manutenção à lixívia é verificada na presente invenção por um teor em traços metálicos dissolvidos provenientes do catalisador tanto no éster formado quanto na glicerina produzidos, inferiores a 1 ppm, assim como pela estabilidade da atividade do catalisador no decorrer do tempo.

10 A estabilidade do catalisador é avaliada experimentalmente no tempo pelo acompanhamento de sua atividade (conversão dos triglicerídeos e/ou o rendimento em éster metílico de colza).

Caso não se ultrapasse 220°C, obtêm-se geralmente um éster de mesma cor que o óleo de partida e uma glicerina incolor após decanta-  
15 ção.

A análise dos efluentes é feita, seja por cromatografia em fase gasosa, pelos ésteres e pela glicerina, seja, mais rapidamente, por cromatografia líquida por exclusão estérica pelos ésteres.

20 O éster e o glicerol obtidos não contêm impurezas oriundas do catalisador. Dessa forma, nenhum tratamento de purificação será aplicado para eliminar o catalisador ou resíduos deste, contrariamente aos catalisadores que funcionam segundo um processo homogêneo para o qual o catalisador ou seus resíduos são, após reação, localizados na mesma fase que o éster e/ou a glicerina.

25 O éster carburante obtido apresenta um teor em monoglicerídeos de mais de 0,8 % em massa, em diglicerídeos de mais de 0,2 % em massa, em triglicerídeos de mais 0,2 % em massa, em glicerina de menos de 0,25 % em massa.

30 Por esse tipo de processo, a purificação final é reduzida ao mínimo, permitindo obter um éster nas especificações carburante e uma glicerina de pureza compreendida entre 95 e 99,9 % e, de preferência, entre 98 e 99 %.

## EXEMPLOS

Os exemplos seguintes ilustram a invenção, sem limitar-lhe o alcance, os Exemplos 1 e 4 sendo dados a título de comparação.

Os exemplos 2 e 3 ilustram, de maneira não exaustiva, o preparo do catalisador utilizado no âmbito da invenção.

Os exemplos 5 e 6 dados acima ilustram testes que foram aplicados em um reator *batch* e correspondem, por conseguinte, a uma única etapa. Para se conseguir um biodiesel correspondente às especificações, seria necessário proceder ao final dessa primeira etapa a uma decantação, evaporando o álcool e resfriando, depois de concluir a reação de transesterificação, acrescentando a parte do álcool evaporado.

Os exemplos 7 a 9 foram realizados em um reator de camada fixa atravessada e permitiram colocar em evidência a atividade do catalisador em condições próximas do funcionamento industrial. Eles também permitiram validar a estabilidade dos catalisadores no decorrer do tempo e a ausência de lixívia nos efluentes dos metais presentes inicialmente sobre o catalisador.

O óleo utilizado nesses exemplos é o óleo de colza, cuja composição em ácidos graxos é a seguinte:

20

Glicerídeo de ácidos graxos	Natureza da cadeia graxa	% em massa
Palmítico	C16:0	5
Palmitoléico	C16:1	< 0,5
Esteárico	C18:0	2
Oléico	C18:1	59
Linoléico	C18:2	21
Linolênico	C18:3	9
De amendoim	C20:0	< 0,5
Gadoléico	C20:1	1
Beênico	C22:0	< 0,5
Erúxico	C22:1	< 1

## Tabela 1: composição do óleo de colza

Todavia, qualquer outro óleo de origem vegetal ou animal poderia dar resultados análogos.

5 A composição das soluções sólidas  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  pode ser deduzida da estimativa de seu parâmetro de malha, utilizando a relação linear parâmetro-composição no domínio de existência das soluções sólidas  $Zn_xAl_2O_3$ .

10 No caso de mistura de fases no meio do catalisador, as proporções mássicas, as composições das soluções sólidas e o teor mássico em ZnO foram obtidos por afinamento dos diagramas de difração dos raios X pelo método de Rietveld. Esse método consiste em minimizar as diferenças de intensidades integradas entre um diagrama experimental e o diagrama calculado a partir de modelos das fases presentes, por afinamento dos perfis de sulcos e parâmetros estruturais, em particular a taxa de ocupação dos  
15 locais tetraédricos e octaédricos da estrutura de tipo espinha lacunar. Dois tipos de esforços foram impostos, a fim de serem obtidas soluções razoáveis: respeito pela composição elementar da mistura e eletroneutralidade de cada uma das soluções sólidas  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ .

20 Nos exemplos que se seguem, os resultados de análise elementar são expressos em % mássicos.

**Exemplo 1 (não de acordo com a invenção): preparo de um sólido de referência C1 por malaxagem.**

25 Um catalisador é preparado por malaxagem de um gel de alumina de tipo PURAL® SB3 comercializado pela sociedade SASOL e de óxido de zinco (fonte Bayer), em presença de 20 % em massa de agente peptizante (ácido nítrico). O catalisador é extrudado com uma fieira de 3 mm de diâmetro e submetido a um tratamento térmico a 650°C durante 2 horas.

30 A superfície do sólido é de 154 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A difração dos raios X permite identificar uma fase majoritária de tipo espinha, cuja estequiometria média é de  $Zn_{0,42}Al_2O_{3,42}$  e o ZnO livre à altura de 5.5 %.

A análise elementar fornece o teor dos diferentes elementos: 24 % Zn e 37 % Al.

**Exemplo 2: preparo de um catalisador C2, segundo a presente invenção**

O sólido é preparado por malaxagem de um gel de alumina de tipo PURAL ® SB3 comercializado pela sociedade SASOL e de óxido de zinco (fonte Bayer) em presença de 6.2 % de ácido nítrico em solução na água, de forma a se obter uma composição do material cuja análise elementar é de 25 % Zn e 37 % Al.

O catalisador é extrudado com uma fieira de 3 mm de diâmetro e submetido a um tratamento térmico a 650°C durante 2 horas.

A superfície do sólido é de 180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A difração dos raios X permite uma determinação quantitativa das diferentes fases. Detectam-se 10 % de óxido de zinco e duas soluções sólidas: uma rica em zinco e uma segunda rica em alumínio.

A análise por afinamento de estrutura permite chegar à composição de cada uma dessas fases: ZnO (10 %), Zn<sub>0,6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3,6</sub> (69 %, parâmetro de malha 8,08 Å) e Zn<sub>0,05</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3,05</sub> (21%, parâmetro de malha 7,92 Å).

**Exemplo 3: preparo de um catalisador C3, segundo a presente invenção**

O sólido é preparado por malaxagem de um gel de alumina e de óxido de zinco (mesmas proveniências que nos exemplos precedentes) em presença de 5.8 % de ácido nítrico em solução na água, de forma a se obter uma composição do material, cuja análise elementar é de 39 % de Zn e de 27 % de Al.

O catalisador é extrudado com uma fieira de 3 mm de diâmetro e submetido a um tratamento térmico a 650°C durante 2 horas.

A superfície do sólido é de 149 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

A difração dos raios X permite uma determinação quantitativa das diferentes fases. Detectam-se 27 % de óxido de zinco ZnO e duas soluções sólidas: uma rica em zinco e uma segunda rica em alumínio.

A análise por afinamento de estrutura permite chegar à composição de cada uma dessas fases: ZnO (27%), Zn<sub>0,7</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3,7</sub> (51 %, parâmetro de malha 8,08 Å) e Zn<sub>0,33</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3,33</sub> (22%, parâmetro de malha 8,01 Å).

**Exemplo 4 (comparativo): preparo de um catalisador C4 à base de óxido de magnésio**

O sólido é preparado por malaxagem de um gel de alumina de tipo PURAL ® SB3 comercializado pela sociedade SASOL e de óxido de magnésio em presença de 6 % de ácido nítrico em solução na água, de forma a se obter uma composição do material, cuja análise elementar é de 17 % Mg e 36 % de Al.

O catalisador é extrudado com uma fieira de 3 mm de diâmetro e é submetido a um tratamento térmico a 650°C durante 2 horas.

A superfície do sólido é de 218 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

A difração dos raios X permite uma determinação semi-quantitativa das diferentes fases. Detectam-se aproximadamente 16 % de óxido de magnésio MgO e pelo menos uma solução sólida Mg-Al, cuja composição é próxima de Mg<sub>0,9</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3,9</sub>.

**15 Testes catalíticos****Exemplo 5: transesterificação de óleo de colza pelo metanol em presença de um catalisador C1, segundo a técnica anterior.**

Introduzem-se em um reator fechado à temperatura ambiente 25 g de óleo de colza, 25 g de metanol e 1 g de catalisador preparado tal como descrito pelo Exemplo 1 sob a forma de extrudados. A razão mássica metanol/óleo é, portanto, de 1, o que corresponde a uma razão molar de 27.5. O reator é em seguida fechado, agitado (200 rpm) e aquecido a 205°C com o auxílio de um agitador magnético aquecedor. A temperatura do meio reacional é estabilizado a 205°C, após 30 minutos de aquecimento. A pressão é a pressão autógena do álcool à temperatura de trabalho, seja 4 MPa. O acompanhamento da reação começa, quando a temperatura do meio reacional atingiu a convenção. Retiradas são feitas de maneira regular, a fim de acompanhar o avanço da reação. As retiradas efetuadas, assim como o efluente final são lavados por uma solução aquosa saturada em NaCl, depois, após decantação, a fase orgânica superior é analisada por cromatografia por permeação de gel (GPC). A tabela seguinte resume os resultados obtidos.

% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> , após 2 horas	Triglicerídeos	49,1
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> , após 2 horas	Diglicerídeos <sup>b</sup>	20,0
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> , após 2 horas	Monoglicerídeo	5,3
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> , após 2 horas	Ésteres metílicos de óleo vegetal	25,6

<sup>a</sup> determinado por GPC

<sup>b</sup>% representando os diglicerídeos e esteróis

t = 0, quando o meio reacional está à temperatura

5 A lixívia do catalisador na fase éster é desprezível (o teor em zinco e em alumínio, estimado pela técnica plasma de acoplamento indutivo (IPC) é inferior a 1 ppm).

**Exemplo 6: comparação da atividade dos catalisadores C1, C2 e C3 na reação de transesterificação de óleo de colza pelo metanol a 205°C.**

10 Repete-se o exemplo 5, utilizando-se 25 g de óleo de colza, 25 g de metanol e 1 g de catalisador sob a forma de extrudados. A reação é conduzida a 205°C, a temperatura do meio reacional sendo estabilizada após 30 minutos de aquecimento. A tabela seguinte resume os resultados obtidos. Só os teores em produtos e reagentes, após 2 horas de reação, são dados,  
15 mas a classificação dos catalisadores continua a mesma, após 4 horas e 6 horas de reação.

		Catalisador (extrudados)		
		C1	C3	C2
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> após 24 horas	Triglicerídeos	49,1	30,1	39,8
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> após 24 horas	Diglicerídeos <sup>b</sup>	20,0	20,4	19,0
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> após 24 horas	Monoglicerídeo	5,3	9,5	6,1
% mássica na fase orgânica <sup>a</sup> após 24 horas	Ésteres metílicos	25,6	40,0	35,1

<sup>a</sup> determinado por GPC

<sup>b</sup>% representando os diglicerídeos e esteróis

t = 0, quando o meio reacional está à temperatura

A conversão (estimada em relação ao triglicerídeos) é de 69,9 % após 120 minutos de reação com o catalisador, de acordo com a invenção, C3 e de 60,2 com C2. Essa conversão é superior àquela atingida com o catalisador C1, não de acordo com a invenção. O rendimento em ésteres metílicos de colza é também muito mais elevado com os catalisadores, segundo a presente invenção, C3 e C2, seja 15 pontos superiores com C3 do que com C1.

#### Testes sobre unidade em camada catalítica atravessada

**Exemplo 7: estabilidade e atividade dos catalisadores C2 e C3 na reação de transesterificação de óleo de colza pelo metanol à diferentes temperaturas.**

7 cm de esferas de vidro são introduzidas em um reator tubular de 44cc, depois 12 g de catalisador C2 ou C3 sob a forma de extrudados, depois 7 cm de esferas de vidro, o conjunto é aquecido por meio de um banho de óleo. Uma etapa de secagem do catalisador é realizada sob fluxo de metanol à temperatura ambiente, quando o teor em água do metanol que sai é igual ao teor em água do metanol que entra, o óleo de colza é injetado a um pph de  $2,7h^{-1}$  (g de óleo por grama de catalisador por hora), uma razão mássica de 1 entre o óleo e o metanol sendo utilizado. Quatro temperaturas diferentes foram testadas, o último ponto a  $160^{\circ}C$  é um ponto de retorno que permite verificar a estabilidade do catalisador em teste. A duração total de um teste é de 300 h. As retiradas são feitas, quando a unidade está em regime estabilizado.

	% mássica <sup>a</sup>	triglicerídeos	Diglicerídeos	Monoglicerídeos	Ésteres metílicos
C2	160°C	63,1	10,1	2,4	23,0
C2	180°C	46,2	10,4	3,5	38,0
C2	200°C	37,2	8,5	3,3	48,0
C2	220°C	32,0	7,0	3,2	55,0
C2	160 (ponto de retorno)	73,0	7,3	1,7	17,0
C3	160°C	59,7	12,5	3,1	23,2
C3	180°C	39,0	11,7	4,2	43,0
C3	200°C	25,0	8,7	4,2	59,0

continuação

	% mássica <sup>a</sup>	triglicerídeos	Diglicerídeos	Monoglicerídeos	Ésteres metílicos
C3	220°C	15,6	6,1	4,0	71,0
C3	160°C (ponto de retorno)	59,0	10,0	3,0	25,0

<sup>a</sup> determinado por análise GPC

<sup>b</sup>% representando os diglicerídeos e esteróis

Os dois catalisadores realizados, de acordo com a invenção, apresentam uma atividade estável no decorrer do tempo. Deve ser observado que o catalisador C4 é mais ativo do que C3. O teor em elemento Zn do sado no éster sendo, nos dois casos, inferior ao limite de detecção dos analisadores utilizados.

**Exemplo 8: influência da natureza do álcool: comparação da atividade dos catalisadores C2 e C3 na transesterificação de óleo de colza pelo etanol.**

Introduzem-se 7 cm de esferas de vidro, depois 20 g de catalisador C2 ou C3 sob a forma de extrudados, depois 7 cm de esferas de vidro em um reator de 44cc aquecido por meio de um banho de óleo. Uma etapa de secagem do catalisador é realizada sob fluxo de etanol à temperatura ambiente, quando o teor em água do etanol que sai é igual ao teor em água do etanol que entra, o óleo de colza é injetado a um pph de  $0,67 \text{ h}^{-1}$  (g de óleo por grama de catalisador por hora), uma razão mássica de 1 entre o óleo e o etanol sendo utilizado. Três temperaturas diferentes foram testadas, o último ponto a 160°C é um ponto retorno que permite verificar a estabilidade do catalisador em teste. A duração total de um teste é de 560 h. As retiradas são feitas, quando a unidade está em regime estabilizado. Os resultados obtidos com os dois catalisadores C2 e C3, de acordo com a invenção, são apresentados na tabela abaixo.

	% mássico <sup>a</sup>	triglicerí- deos	Diglicerí- deos	Monoglicerí- deos	Ésteres metílicos
C2	200°C	24,5	8,5	8,0	59,0
C2	220°C	9,8	4,8	7,7	77,5
C2	180°C	48,8	13,3	6,3	31,2
C2	200°C (ponto de retorno)	27,1	9,6	7,9	55,0
C3	200°C	20,0	7,6	7,7	64,5
C3	220°C	7,5	3,9	7,4	81,2
C3	180°C	40,0	12,6	7,1	40,2
C3	200°C(ponto de retorno)	19,4	7,7	8,0	64,9

<sup>a</sup> determinado por análise GPC

<sup>b</sup>% representando os diglicerídeos e esteróis

Os dois catalisadores produzidos, de acordo com a invenção, apresentam uma atividade estável no decorrer do tempo na reação de etanolise. Deve ser observado que o catalisador C3 é mais ativo que C2. O teor em elemento Zn dosado no éster sendo, nos dois casos, inferior ao limite de detecção do analisador utilizado.

**Exemplo 9: influência da natureza do óxido: comparação da atividade e da estabilidade dos catalisadores C2 e C4 na transesterificação de óleo de colza pelo metanol a diferentes temperaturas.**

7 cm de esferas de vidro são introduzidos em um reator tubular de 44cc, depois 12 g de catalisador C2 ou C4 sob a forma de extrudados, depois 7 cm de esferas de vidro, o conjunto é aquecido por meio de um banho de óleo. Uma etapa de secagem dos catalisadores é realizada sob fluxo de etanol à temperatura ambiente, quando o teor em água do metanol que sai é igual ao teor em água do metanol que entra, o óleo de colza é injetado a um pph de  $2.7 \text{ h}^{-1}$  (g de óleo por grama de catalisador por hora), uma razão mássica de 1 entre o óleo e o metanol sendo utilizada. Quatro temperaturas diferentes foram testadas, o último ponto a 160°C é um ponto retorno

que permite verificar a estabilidade do catalisador em teste. A duração total de um teste é de 300 h. As retiradas são feitas, quando a unidade está em regime estabilizado.

	% mássica <sup>a</sup>	triglicerídeos	Diglicerídeos	Monoglicerídeos	Ésteres metílicos
C2	160°C	63,1	10,1	2,4	23,0
C2	180°C	46,2	10,4	3,5	38,0
C2	200°C	37,2	8,5	3,3	48,0
C2	220°C	32,0	7,0	3,2	5,0
C2	160°C(ponto de retorno)	73,0	7,3	1,7	17,0
C3	160°C	20,0	10,2	2,4	17,9
C3	180°C	7,5	11,0	3,0	25,7
C3	200°C	40,0	11,0	2,9	34,0
C3	220°C	41,0	10,2	3,4	42,5
C3	200°C(ponto de retorno)	82,7	6,9	1,1	8,3

5 <sup>a</sup> determinado por análise GPC

<sup>b</sup>% representando os diglicerídeos e esteróis

Esse resultado mostra claramente que o catalisador C4 preparado a partir de óxido de magnésio, segundo o mesmo protocolo que o catalisador C2, segundo a presente invenção, é muito menos estável e menos ativo que o catalisador C2. Além disso, a análise ICP dos efluentes glicerina e éster para os dois testes mostra que, no caso do teste com o catalisador C2 (catalisador, de acordo com a invenção), nenhum traço de zinco é encontrado no éster, nem na glicerina ( $< 0,3$  ppm), enquanto que para o teste com o catalisador C4, teores compreendidos entre 0,5 e 1,1 ppm de Mg são encontrados na glicerina, nenhum traço sendo encontrado no éster.

Os catalisadores à base de MgO são, portanto, menos estáveis que os catalisadores preparados a partir de ZnO, com teor igual em óxido de partida.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono e de glicerina, no qual se faz reagir um corpo graxo de origem vegetal ou animal com um monoálcool alifático, contendo de 1 a 18 átomos de carbono, em presença de pelo menos um catalisador heterogêneo, associando pelo menos uma solução sólida de tipo  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  na qual x está compreendido entre 0 e 1 (bornes excluídos) e ZnO presente entre 7 e 30 % em massa.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, no qual o catalisador associa pelo menos uma solução sólida de tipo  $Zn_xAl_2O_{3+x}$ , no qual x está compreendido entre 0 e 1 (bornes excluídos) e ZnO presente entre 10 e 30 % em massa.

3. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, no qual o catalisador heterogêneo é preparado segundo um processo que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) pré-mistura dos pós de óxido de zinco e do precursor de alumina ou bem de óxido de zinco de aluminato de zinco  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  e de precursor de alumina, por colocação em rotação dos braços de um malaxador;

b) malaxagem dos pós em presença de pelo menos um agente peptizante de tipo ácido mineral ou orgânico;

c) extrusão da pasta obtida após malaxagem, a uma pressão compreendida entre 3 e 10 MPa;

d) tratamento térmico, compreendendo pelo menos:

d1) uma etapa de secagem dos extrudados obtidos na etapa c/

d2) uma calcinação sob ar

e) eventualmente uma moagem, visando uma enformação diferente do extrudado obtido no final das etapas precedentes.

4. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, no qual o catalisador heterogêneo é preparado, conforme um processo que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) peptização do precursor de alumina em presença de pelo menos um agente peptizante de tipo ácido mineral ou orgânico;

b) acréscimo de pelo menos um óxido de zinco, ou de pelo menos um óxido de zinco e de um óxido misto  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$  à pasta obtida na etapa a/ e malaxagem da mistura obtida;

5 c) extrusão da pasta obtida após malaxagem, a uma pressão compreendida entre 3 e 10 MPa;

d) tratamento térmico, compreendendo pelo menos:

d1) uma etapa de secagem dos extrudados obtidos na etapa c/

d2) uma calcinação sob ar;

10 e) eventualmente uma moagem visando uma enformação diferente do extrudado obtido no final das etapas precedentes.

5. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, no qual o agente peptizante é escolhido dentre o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o ácido acético e o ácido fórmico.

15 6. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, no qual a concentração em agente peptizante está compreendida entre 2 e 15 % em peso.

20 7. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, no qual a malaxagem é realizada durante um período de 15 a 60 minutos, a uma velocidade de rotação dos braços do malaxador compreendida entre 15 e 75 rpm.

8. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, no qual o tratamento térmico ao qual o catalisador é submetido compreende uma secagem entre 40 e 150°C, depois uma calcinação entre 300 e 1100°C.

25 9. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, no qual o catalisador está sob a forma de pós, de extrudados, de esferas ou de pastilhas.

10. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, no qual esse monoálcool alifático contém de 1 a 12 átomos de carbono, de preferência de 1 a 5 átomos de carbono.

30 11. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, no qual se opera a uma temperatura compreendida entre 130 e 220°C, a uma pressão inferior a 10 MPa e com um excesso de monoálcool em relação à

estequiometria corpo graxo/álcool.

12. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, no qual o óleo de partida é escolhido dentre os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de palmiste, de copra, de babaçu, de colza antigo ou novo, de girassol clássico ou oléico, de milho, de algodão, os óleos de amendoim, de *pourghère* (*Jatropha curcas*), de rícino, de linho e de cânhamo e todos os óleos de girassol ou de colza obtidos por modificação genética ou por hibridação, os óleos de fritura, de *équarrissage*, os óleos de peixes, de focas, as gorduras de galinhas, o porco, a banha, as gorduras oriundas do tratamento das águas usadas.

13. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, no qual a reação é utilizada em descontínuo.

14. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, no qual a reação é utilizada em contínuo, em camada fixa ou com autoclaves e decantadores em série.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, no qual a reação é utilizada em camada fixa, a uma pressão compreendida entre 1 e 7 MPa, e a um VVH compreendida entre 0,1 e 3, com uma relação peso álcool/ corpo graxo compreendido entre 3/1 e 0,1/1.

210905122-7

## RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓ-  
LICOS A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS POR MEIO DE  
CATALISADORES HETEROGÊNEOS, ASSOCIANDO PELO MENOS UMA  
5 SOLUÇÃO SÓLIDA DE  $Zn_xAl_2O_{3+x}$  e ZnO".

A presente invenção refere-se a um processo de preparo de  
uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares  
de 6 a 26 átomos de carbono a partir de um óleo vegetal ou animal, neutro  
ou ácido, virgem ou reciclado, com monoálcoois de 1 a 18 átomos de carbo-  
10 no, em presença de um catalisador, associando pelo menos uma solução  
sólida de tipo  $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ , na qual x está compreendido entre 0 e 1 (bornes  
excluídos) e ZnO livre presente entre 7 e 30 % em massa permite obter dire-  
tamente, em uma ou várias etapas, um éster utilizável como carburante ou  
combustível e uma glicerina pura.