



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

(11) PI 0803855-4 B1

(22) Data do Depósito: 23/07/2008

(45) Data de Concessão: 21/11/2017



(54) Título: MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE IEC E LEITO DE MISTURA PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL, E MÉTODO E EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

(51) Int.Cl.: C07C 27/26; C07C 29/76; C07C 67/03; C07C 31/18; C10L 1/02

(30) Prioridade Unionista: 25/07/2007 DE 102007034621.4

(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

(72) Inventor(es): HANS-KARL SOEST; ULRICH LITZINGER; REINHOLD KLIPPER; RUDOLF WAGNER

MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE IEC E LEITO DE MISTURA PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL, E MÉTODO E EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O objeto da presente invenção é um método para limpeza com poliol, preferentemente glicerina, por meio de trocadores iônicos monodispersos em uma unidade de limpeza a partir de métodos avançados de eletrólito e um leito de mistura, assim como um equipamento para produção de biodiesel que contém uma unidade de limpeza desse tipo.

Atualmente, na síntese intensificada de biodiesel a partir de matérias-primas renováveis são acumuladas quantidades substanciais de glicerina, que é, quanto ao processo, carregada significativamente com ions, em particular sódio e cloreto, assim como pode exibir descolorações amarronzadas profundas. Todavia, nenhuma dessas duas características é desejada para o processamento adicional de glicerina, por exemplo, na cosmética, na indústria alimentícia ou em produtos farmacêuticos.

A limpeza da glicerina por meio de troca iônica é conhecida no estado da técnica. A patente US 7.126.032 BI descreve a limpeza de glicerina a partir de produção de biodiesel, entre outras coisas, com trocadores iônicos. Do mesmo modo, os vários folhetos de produto de renomados fabricantes de trocadores iônicos recomendam o emprego dos mesmos para a desmineralização da glicerina como, por exemplo, a Dow Chemical Company com o Dowex® HCR-W2, um trocador catiônico fortemente ácido, em forma de gel (16-40 mesh), ou a Lanxess Deutschland GmbH, com os trocadores iônicos S1428, S1468, S2528, S2568, S3428, S4228, S4268, S4328, S6328, S6368 ou MDS1368Natrium, sob a marca Lewatit®.

Nem sempre com o emprego dos trocadores iônicos mencionados é possível alcançar a pureza dos polióis, em particular da glicerina, necessária para determinados segmentos de indústria. Disto resulta a tentativa de obter polióis a partir de processos com alquilésteres de ácidos graxos, preferentemente glicerina de tal pureza que atenda às exigências elevadas das indústrias cosmética, alimentícia ou farmacêutica quanto às suas matérias-primas.

A solução da tarefa e, portanto, objeto da presente invenção, vem a ser um método para limpeza de polióis caracterizado pelo fato de empregar uma unidade de limpeza de métodos avançados de eletrólito e um leito de mistura. Em uma modalidade preferencial, utiliza-se nesta unidade de limpeza pelo menos um trocador iônico monodisperso.

O método avançado de eletrólito, doravante denominado IEC (segundo a versão em inglês "Ion Exclusion Chromatography", ou Cromatografia de Exclusão Iônica), é conhecido no estado da técnica. Também sob a denominação de cromatografia de exclusão iônica, o mesmo é utilizado, por exemplo, para a divisão de suco de silagem em uma fração de aminoácido e de ácido láctico.

Na literatura mais antiga em língua alemã, para cromatografia de exclusão iônica, é usado o nome mais comum de método avançado de eletrólito, que descreve muito bem o mecanismo de separação primário. Eletrólitos (íons inorgânicos, íons orgânicos) são excluídos da matriz do trocador iônico e toda a fração do eletrólito é filtrada pela coluna de cromatografia como se esta fosse preenchida com esferas de vidro. Por exemplo, usa-se o IEC igualmente para a separação de açúcares (WO 2003056038 A1) ou na produção do etanol (WO 1995017517 A1)

Para a aplicação no IEC diversos trocadores iônicos são mantidos em prontidão, dentre os quais também trocadores iônicos. Assim, na página <http://www.dow.com/nquidseps/prod/chromato.htm> pode-se encontrar Dowex® Monosphere 99K 320 monodisperso para uso na produção de aminoácidos ou de ácidos orgânicos, bem como para a produção de açúcar de beterraba ou de cana-de-açúcar. O IEC é usada na presente invenção como método para a desmineralização do poliol, preferencialmente a glicerina.

Um leito de mistura e/ou resinas de leito de mistura são uma mistura na maior parte de um trocador catiônico fortemente ácido e de um trocador aniônico fortemente básico, que se ajustam otimamente um ao outro. Estas resinas também removem, sem problemas, substâncias com teor de água "difíceis" como, por

exemplo, o ácido silícico e o ácido carbônico. Eles são utilizados preferencialmente para a desmineralização completa de água. Os leitos de mistura são descritos em US 2005/0103622 A1 e, em particular, em US - A 5.858.191; a este respeito, especialmente o último é coberto totalmente pelo presente pedido de registro.

Ao contrário dos trocadores iônicos heterodispersos com distribuição heterodispersa do tamanho das partículas, a qual se obtém pelas formas de fabricação convencionais, neste pedido de registro são chamados de monodispersos os trocadores iônicos, nos quais pelo menos 90% em volume ou massa das partículas possuem um diâmetro, que se encontra na faixa com largura de $\pm 10\%$ do diâmetro mais freqüente em torno do diâmetro mais freqüente.

Por exemplo, no caso de um trocador iônico com diâmetro de pérola mais freqüente de 0,5 mm, pelo menos 90% de volume ou massa se encontram em uma faixa de tamanho entre 0,45 mm e 0,55 mm; no de uma substância com diâmetro mais freqüente de 0,7 mm, pelo menos 90% de volume ou massa se encontram em uma faixa de tamanho entre 0,77 mm e 0,63 mm.

Um polimerizado de pérola monodisperso necessário para a produção de trocadores iônicos monodispersados pode ser produzido segundo os métodos conhecidos na literatura. Por exemplo, tais métodos e os trocadores iônicos monodispersos deles produzidos são descritos nas patentes US 4.444.961, EP-A 0.046.535, US 4.419.245 ou WO 93/12167, cujos teores são totalmente cobertos pelo presente pedido de registro. De acordo com a invenção, polimerizados de pérola monodispersos e os trocadores iônicos a serem fabricados a partir dos mesmos são obtidos por meio de areação por spray (jateamento) ou métodos de admissão da semente (processo "seed/feed"). Preferencialmente, de acordo com a invenção, no IEC ou no leito de mistura é obtido pelo menos um trocador iônico monodisperso, o qual foi produzido por aeração por spray (jateamento) ou por método de admissão de semente (processo de seed/feed). Em uma modalidade com especial preferência, um trocador iônico monodisperso é obtido,

respectivamente, tanto no IEC e como em leito de mistura. De acordo com a invenção, com preferência ainda mais especial, são obtidos trocadores iônicos monodispersos no IEC e no leito de mistura.

5 Segundo a invenção, no IEC são utilizados preferencialmente trocadores catiônicos fortemente ácidos, em particular cátions fortemente ácidos, em forma de gel. Em particular, de acordo com a invenção, no IEC são utilizados preferencialmente cátions monodispersos fortemente ácidos e em
10 forma de gel, como o Lewatit® GF 303.

O poliol, na medida do possível livre de sal, obtido depois do tratamento no IEC, em particular a glicerina, é submetido de acordo com a invenção, na segunda etapa, a uma limpeza fina em um leito de mistura, por meio de que se pretende
15 um teor de sal inferior a 1 ppm. Além disso, obtém-se no leito de mistura o chamado polimento do poliol, por meio do qual um valor de cor muito baixo até quase a claridade completa é obtido. Para isto se utilizada preferencialmente um trocador aniônico e um trocador catiônico juntos. Uma das resinas que
20 podem ser usadas no leito de mistura é em particular monodispersa; com especial preferência, ambos os trocadores iônicos utilizados no leito de mistura são monodispersos.

Os termos microporoso e/ou macroporoso ou o em forma de gel já foram descritos em detalhes na literatura técnica.
25 Trocadores iônicos e/ou catiônicos preferenciais no leito de mistura apresentam uma estrutura macroporosa.

A formação de polimerizados de pérola macroporosos para a produção de trocadores iônicos macroporosos pode ocorrer, por exemplo, pela adição de materiais inertes (porógenos) à mistura monomérica com a polimerização. Como tais são indicadas
30 sobretudo as substâncias orgânicas solúveis no monômero, mas que dissolvem ou expandem mal o polimerizado (coagulante para polímeros), por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos (fábrica Bayer DBP, 1957; DBP 1113570, 1957).

35 Na patente US-A 4.382.124 são utilizados como porógenos, por exemplo, álcoois com 4 a 10 átomos de carbono para a

produção de polimerizatos de pérola monodispersos macroporosos à base de estírol/divinilbenzol. Além disso, é fornecida uma vista geral dos métodos da produção de polimerizatos de pérola macroporosos. Preferencialmente, de acordo com a invenção, como
5 porógenos são indicados os solventes orgânicos que dissolvem ou expandem mal o polimerizato resultante. São porógenos preferenciais o hexano, octano, isooctano, isododecano, metiletilcetona, butanol ou octanol ou seus isômeros.

Segundo a invenção, tem, portanto, preferência no leito de
10 mistura a combinação de um trocador catiônico macroporoso monodisperso com um trocador aniônico macroporoso monodisperso, com especial preferência um cátion macroporoso monodisperso fortemente ácido, com um ânion macroporoso monodisperso meio básico. Como exemplo de leito de mistura é citado o Lewatit® GF
15 404 em combinação com Lewatit® GF 505.

Surpreendentemente, pelo método da invenção, qual seja, por meio de uma unidade de limpeza do IEC e um leito de mistura, são obtidos polióis com pureza tão elevada e com tal variedade de cores que os mesmos podem ser empregados nas indústrias
20 cosmética, alimentícia ou farmacêutica sem processamento adicional. No caso da glicerina, são obtidos teores de sal de menos de 1 ppm e valores de cor de menos de 1 IU (International Unit = unidade internacional; análise de açúcar, Métodos Icumsa, F.Schneider, 1979, parágrafo 7, Características Físicas de Cor
25 de Açúcar e Soluções).

A presente invenção refere-se também ao uso de pelo menos um, preferencialmente de pelo menos dois, com especial preferência de pelo menos três trocadores iônicos monodispersos dentro de uma unidade de limpeza de IEC e leito de mistura para
30 limpeza de polióis, preferencialmente glicerina.

A presente invenção refere-se ainda ao uso de uma unidade de limpeza de IEC e leito de mistura na produção de biodiesel para o processamento de poliol resultante da produção, preferencialmente glicerina. O objeto da presente invenção
35 também é, portanto, um equipamento para produção de biodiesel contendo uma unidade de limpeza de pelo menos de um método de

avançado de eletrólito e pelo menos um leito de mistura para a limpeza de poliol, preferencialmente da glicerina. Além disso, a invenção refere-se a um método para a produção de biodiesel caracterizado pelo fato de que o fluxo de material do poliol é submetido a uma unidade de limpeza de IEC e de um leito de mistura. Em uma modalidade preferida, o método se caracteriza

a) pela transesterificação de ácidos graxos livres em ésteres do ácido graxo por meio de cátion macroporoso,

b) pela separação de biodiesel do poliol e

c1) pelo processamento do poliol por meio de uma unidade de limpeza de IEC e de leito de mistura, assim como

c2) pelo processamento do biodiesel para a remoção de poliol e/ou sabões por um cátion macroporoso monodisperso fortemente ácido.

Em uma modalidade particularmente preferida, na etapa a) se utiliza um trocador catiônico heterodisperso macroporoso altamente sulfonado e, na etapa c2), um trocador catiônico monodisperso fortemente ácido em forma de gel.

O equipamento de acordo com a invenção para a produção de biodiesel contendo uma unidade de limpeza de IEC e leito de mistura para o processamento do poliol, preferencialmente glicerina, resultante da produção de biodiesel pode ser ainda fornecido para o(s) trocador(es) iônico(s) monodisperso(s) na unidade de limpeza com trocadores iônicos monodispersos adicionais no processamento de biodiesel propriamente dito. Em uma modalidade preferida, o equipamento para a produção de biodiesel é caracterizado pelas etapas de trabalho que podem ser realizadas nos aparelhos individuais

a) a transesterificação de ácidos graxos livres em ésteres do ácido graxo por meio de cátions macroporosos,

b) a separação do biodiesel do poliol e

c1) o processamento do poliol por meio de uma unidade de limpeza de IEC e leito de mistura, assim como

c2) o processamento do biodiesel para a remoção de poliol e/ou sabões por um cátion macroporoso monodisperso fortemente ácido.

A título de exemplo, as seguintes resinas podem ser usadas:

Para a etapa a), Lewatit® GF 101 ou AMBERLYST® BD 20,

Para a etapa c1), Lewatit® GF 303 ou AMBERSEP® BD 50,

5 Para tal etapa c2), Lewatit® K 2567 ou Lewatit® GF 202 da Lanxess Alemanha GmbH ou alternativamente AMBERLIT® BD10 DRY®.

Exemplos:

10 A Figura 1 mostra esquematicamente uma planta de produção de biodiesel com posterior limpeza do biodiesel e do poliol resultante, neste caso glicerina. A Figura 2 mostra esquematicamente, do mesmo modo, uma planta de produção de biodiesel com a diferença de que aqui, ao contrário de um conjunto de leito de mistura como na Figura 1, um único equipamento contém o leito de mistura.

15 A posição 1, na Figura 1, refere-se a um equipamento preenchido com um catalisador de esterificação para separar ácidos graxos dos triglicerídeos. Evidentemente, há óleos naturais, por exemplo, óleo de colza, compostos de uma mistura de triglicerídeos (>95%), ácidos graxos (0,1 a 5%) e micelas, 20 fosfolipídeos, proteínas e sais minerais (<1%).

Preferencialmente, em 1 é utilizado um catalisador de esterificação do tipo Lewatit® GF 101 ou Lewatit® K 2620 ou Lewatit K 2621 ou, no caso de uma esterificação enzimática, Lewatit® GF 808 ou Lewatit® OC 1600.

25 Em 2 ocorre o processo de transesterificação, ao qual se segue a separação das duas fases, da fase de biodiesel 3 da fase de glicerina 4.

A fase de biodiesel passa através de um equipamento 5 enchido, por exemplo, com um trocador catiônico macroporoso 30 monodisperso altamente ácido do tipo Lewatit® K 2567 ou Lewatit® GF 202 ou Lewatit® SP112 para a separação de glicerina residual, sabões, ceras, sais, água ou metanol.

A fase de glicerina passa através de uma unidade de limpeza, de acordo com a invenção, dos equipamentos 6, 7 e 8 ou, 35 alternativamente, 9 (Figura 2), onde 6 está para o IEC e 7 e 8 para um conjunto de equipamentos de um leito de mistura e 9

(Figura 2) para um equipamento individual como leito de mistura. Em 6 é utilizado, de acordo com a invenção, um trocador catiônico monodisperso, fortemente ácido em forma de gel para a separação de sais ou cinzas da glicerina, por exemplo, Lewatit® GF 303.

Em 7, por exemplo, utiliza-se um trocador catiônico monodisperso, macroporoso fortemente ácido como polidor, assim como para a separação de cátions, por exemplo, Lewatit® GF 404. Em 8, é utilizado preferencialmente um trocador aniônico monodisperso macroporoso meio básico como polidor, assim como para a separação de ânions, mas também para a descoloração da glicerina, por exemplo, Lewatit® GF 505.

Em 9 (Figura 2) emprega-se, por exemplo, um trocador catiônico monodisperso macroporoso fortemente ácido como polidor, assim como para a separação de cátions, por exemplo, Lewatit® GF 404 e um trocador aniônico monodisperso macroporoso meio básico, por exemplo, Lewatit® GF 505 ou um trocador aniônico monodisperso fortemente básico dos tipos I ou II, por exemplo Lewatit® S 6368 A ou Lewatit® S 7468 para a separação de ânions, além de para a descoloração da glicerina em uma mistura na relação volumétrica de trocador catiônico 1 : trocador aniônico 0,8 - 2. A distinção de trocadores iônicos no tipo I ou no tipo II é descrita, por exemplo, na "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Editora Chemie, Weinheim, New York, 4ª Ed., Vol. 13, página 302.

O trocador catiônico no equipamento 7 é regenerado após a exaustão da capacidade de troca disponível por meio de ácidos minerais diluídos, preferencialmente a 4-10% em peso de ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido nítrico. A solução de regeneração pode ser filtrada desse modo tanto por cima quanto por baixo pelo trocador iônico. Em seguida, a solução de regeneração é eliminada com água desmineralizada enquanto se mantém o sentido da filtragem. Depois ocorre uma lavagem com água desmineralizada em fluxo descendente até um pH 5-6 na descarga do equipamento.

O trocador aniônico no equipamento 8 é regenerado após a

exaustão da capacidade de troca disponível por meio de base alcalina diluída, preferencialmente soda cáustica a 3-8% em peso. A solução de regeneração pode ser filtrada ou por cima ou por baixo, através do trocador iônico. Em seguida, a solução de regeneração é eliminada com água desmineralizada sob orientação de filtragem constante. Posteriormente ocorre uma lavagem com água desmineralizada no fluxo descendente até um pH de 7-8 na descarga do equipamento.

Os componentes da mistura de resina (trocador catiônico e trocador aniônico) no equipamento 9 (Figura 2) são primeiramente separados, depois da exaustão da capacidade de troca, por meio de retrolavagem com água desmineralizada, e em seguida as resinas separadas são regeneradas individualmente. O trocador aniônico acima é regenerado com NaOH (3-6% em peso) por cima e o trocador catiônico, com uma solução aquosa de HCl, preferencialmente a 5-8% em peso, por baixo e simultaneamente. As soluções de regeneração são extraídas por uma drenagem na altura da zona de separação de resina. Em seguida ocorrem a eliminação das soluções de regeneração e a lavagem com água desmineralizada para as respectivas soluções químicas.

Tabela 1: Exemplo para a disposição de uma planta de IEC de 10.000t/ano de um leito fixo para a remoção de cinzas da glicerina e desmineralização de acordo com a Figura 1, posição 3 com Lewatit® GF 303 como resina que pode ser usada

Meio a ser limpo - Glicerina proveniente da transesterificação de biodiesel

Volume de resina - 30 m³

Diâmetro do leito de resina - 2,5 m

Profundidade do leito de resina - 6,0 m

Carregamento/Ciclo - 3,75 t de glicerina em 23 t de água desmineralizada

Concentração de sal da glicerina bruta - 5 a 7% em peso

Eluente - água desmineralizada

Temperatura - 80 °C

Descarga - 3,75t de glicerina em 6t de água desmineralizada

Vida útil da resina - 5 anos

A água desmineralizada, no sentido da presente invenção, é caracterizada por possuir uma condutibilidade de 0,1 a 10 μ S, por meio da qual o teor de íons metálicos dissolvidos ou não dissolvidos não é maior do que 1 ppm, preferencialmente não mais do que 0,5 ppm, para Fe, CO, Ni, Mo, Cr, Cu como componentes individuais, tampouco maior do que 10 ppm, preferencialmente não superior a 1 ppm para a soma dos metais mencionados.

Tabela 2: Exemplo de disposição da unidade de leito de mistura de polimento da glicerina de 10.000t/ano

Quantidade de resina em 7 - 5 m³ de Lewatit® GF 404

Quantidade de resina em 8 - 6 m³ de Lewatit® GF 505

Concentração de NaCl antes de 7 - 100 ppm

Valor de cor da glicerina antes de 7 - 200 IU

Vazão por 7 e 8 - 20 m³/h

Temperatura - 60°C

Capacidade do leito de mistura - 3000 m³ / ciclo

Duração do ciclo - 150h

Concentração de NaCl após 8 - < 1 ppm

Valor de cor da glicerina após 8 - < 1 IU

Os dados dos valores de cor da glicerina foram medidos com um espectrofotômetro UV/VIS do tipo CADAS 30 S da empresa Dr. Lange, Berlim. Os dados dos valores de cor da glicerina no contexto da presente invenção estão relacionados às medições com tal equipamento, onde:

$$IU = 1000 \times \text{Ext}_{(420 \text{ nm})} \times 100 / b \times c \times D$$

Com Ext = transmissão -log , b = substância seca em g, c = comprimento de pilha em cm e D = densidade.

Produção de Lewatit® GF 303 para o IEC.

Lewatit® GF 303 é um trocador catiônico fortemente ácido, monodisperso e em forma de gel, na forma sódica

a) Produção do polimerizado de pérola monodisperso em forma de gel

985,6 gramas de uma mistura aquosa contendo 492,8 gramas de gotículas de monômero microencapsulado monodisperso com tamanho médio de partícula de 230 μ e grau de monodispersão de

1,11, consistindo em 93,5% em peso de estírol, 6% em peso de divinilbenzol e 0,5% em peso de peróxido de dibenzoíla, foram diluídos com uma solução aquosa de 1,48 gramas de gelatina, 2,22 gramas de dodecahidrato de fosfato de hidrogênio sódio e 110 mg
5 de resorcina em 40 ml de água desmineralizada em um reator de vidro de 4 litros.

A mistura foi polimerizada sob agitação (velocidade de agitação de 220 UpM) durante 6 horas a 70°C e mais tarde por 2 horas a 95°C. O sedimento foi lavado por uma peneira de 32 μ e
10 seco. Foram obtidos 512 gramas de um polimerizado de pérola monodisperso, em forma de gel, com diâmetro de pérola de 275 μ e com superfície lisa.

b) Sulfonação do polimerizado de pérola monodisperso, em forma de gel, em um trocador catiônico monodisperso em forma de
15 gel e transferência do trocador catiônico do hidrogênio na forma sódica

Equipamento: reator de corte reto de parede dupla de 3000 ml com resfriador intensivo, agitador e tubulação de secagem.

2241g de ácido sulfúrico a 85% em peso foram fornecidos à
20 temperatura ambiente. Sob agitação por 5 minutos, 400 gramas de polimerizado de pérola monodisperso em forma de gel foram dosados. Subseqüentemente, 150 ml de 1,2 dicloroetano foram dosados. A suspensão foi agitada por 3 horas à temperatura ambiente. Em 1 hora, 829,8 gramas de óleo a 65% foram dosados. A
25 suspensão acima foi aquecida durante 1 hora a 120°C e agitada por mais 4 horas nesta temperatura. Dicloroetano foi destilado separadamente.

A suspensão foi resfriada até a temperatura ambiente e passada em um equipamento de diluição onde foi diluída com
30 ácidos sulfúricos de concentração cada vez menor.

A resina resfriada à temperatura ambiente foi lavada com água desmineralizada e então classificada.

Subseqüentemente, 4400 ml de solução aquosa de soda cáustica a 4% em peso foram filtrados em 2 horas sobre resina e
35 mais tarde, 3000 ml de água desmineralizada foram filtrados sobre a resina.

Rendimento do produto final: 2010 ml.

Capacidade total da quantidade de grupos fortemente ácidos: 1,92 mol/l.

Produção de Lewatit® GF 404 para o leite de mistura.

5 **Lewatit®GF GF 404 é um trocador catiônico macroporoso monodisperso fortemente ácido na forma do hidrogênio**

A') Produção de um polimerizado de pérola macroporoso monodisperso, à base de estírol, divinilbenzol e etilestírol.

10 Em um reator de vidro de 10l, 3000g de água completamente desmineralizada foram fornecidos e uma solução de 10g de gelatina, 16g de dodecahidrato de fosfato hidrogênio sódio e 0,73g de resorcina foram adicionados e misturados em 320 g de água desmineralizada. A mistura foi temperada a 25°C. Sob agitação foi adicionada uma mistura de 3200g de gotículas de
15 monômero microencapsuladas com a distribuição estreita de tamanho de partícula de 8,5% em peso de divinilbenzol e 2,1% em peso de etilestírol (utilizado como mistura isomérica comercial de divinilbenzol e etilestireno com 80% de divinilbenzol), 0,5% em peso de Trigonox® 21 s, 56,5% em peso de estírol e 32,4% em
20 peso de isododecano (mistura isomérica técnica com alta porção de pentametilheptano), onde a microcápsula consistia em um coacervado complexo feito de gelatina e um copolímero feito do acrilamida e ácido acrílico, coacervado este endurecido com formaldeído, e 3200 g de fase aquosa com pH 12 foram
25 adicionados. O tamanho de partícula médio das gotas do monômero atingiu 460 µm.

O sedimento foi polimerizado sob agitação com aumento de temperatura segundo um programa de temperatura começando em 25°C e terminando em 95°C. O sedimento foi resfriado, lavado em uma
30 peneira de 32µm e seco mais tarde em vácuo a 80°C. Foram obtidos 1893g de um polimerizado macroporoso esférico com tamanho médio de partícula de 440µm, distribuição de tamanho de partículas estreita e uma superfície lisa.

O polimerizado de pérola tinha aparência branca,
35 semelhante a giz.

B') Sulfonação do polimerizado de pérola macroporoso

monodisperso em trocador catiônico macroporos monodisperso, na forma do hidrogênio

Equipamento: reator de corte reto de parede dupla de 3000 ml com resfriador intensivo, agitador e tubulação de secagem

5 1000 ml de ácido sulfúrico a 98% em peso foram fornecidos à temperatura ambiente e aquecidos a 105°C. Sob agitação por 30 minutos, 250 gramas de polimerizado de pérola macroporoso monodisperso foram dosados. A suspensão foi aquecida a 115°C durante 1 hora e agitada por mais 5 horas nesta temperatura.

10 A suspensão foi resfriada até a temperatura ambiente e colocada em um equipamento de diluição, onde foi diluída com ácidos sulfúricos de concentração cada vez menor.

A resina que foi resfriada à temperatura ambiente foi lavada com água desmineralizada e então classificada.

15 Rendimento do produto final: 1225 ml

Capacidade total da quantidade de grupos fortemente ácidos: 1.61 mol / l

Produção de Lewatit® GF 505 para o leito de mistura

20 **Lewatit® GF 505 é um trocador aniônico macroporoso monodisperso meio básico.**

A") Produção de um polimerizado de pérola macroporoso monodisperso, à base de estírol, divinilbenzol e etilestireno.

Em um reator de vidro de 10l, 3000g de água completamente desmineralizada foram fornecidos e uma solução de 10g de gelatina, 16g de dodecahidrato de fosfato hidrogênio sódio e 25 0,73g de resorcina foram adicionados e misturados em 320 g de água desmineralizada. A mistura foi temperada a 25°C. Sob agitação foi adicionada uma mistura de 3200g de gotículas de monômero microencapsuladas com a distribuição estreita de tamanho de partícula de 3,6% em peso de divinilbenzol e 0,9% em peso de etilestírol (utilizado como mistura isomérica comercial de divinilbenzol e etilestireno com 80% de divinilbenzol), 0,5% em peso de Trigonox® 21 s, 56,2% em peso de estírol e 38,8% em peso de isododecano (mistura isomérica técnica com alta porção 30 de pentametilheptano), onde a microcápsula consistia em um 35 coacervado complexo feito de gelatina e um copolímero feito do

acrilamida e ácido acrílico, coacervado este endurecido com formaldeído, e 3200 g de fase aquosa com pH 12 foram adicionados. O tamanho de partícula médio das gotas do monômero atingiu 460 μm .

5 O sedimento foi polimerizado sob agitação com aumento de temperatura segundo um programa de temperatura começando em 25°C e terminando em 95°C. O sedimento foi resfriado, lavado em uma peneira de 32 μm e seco mais tarde em vácuo a 80°C. Foram obtidos 1893g de um polimerizado macroporoso esférico com tamanho médio
10 de partícula de 440 μm , distribuição de tamanho de partículas estreita e uma superfície lisa.

O polimerizado de pérola tinha aparência branca, semelhante a giz apresentou uma densidade aparente de cerca de 370 g/l.

15 B") Produção de um polimerizado de pérola amidometilado.

À temperatura ambiente foram fornecidos 1856,3 ml de dicloroetano, 503,5 g de ftalimida e 351 g de formalina a 29,9% em peso. O pH da suspensão foi ajustado com solução de soda cáustica em 5,5 a 6. Subseqüentemente, a água foi removida por
20 destilação. 36,9 g de ácido sulfúrico foram então dosados. A água resultante foi removida por destilação. O sedimento foi resfriado. A 30° foram produzidos 134,9 g de óleo a 65% e, mais tarde, 265,3g de polimerizado de pérola monodisperso e dosados segundo a etapa de processo A"). A suspensão foi aquecida a 70°C
25 e agitada por mais 6 horas nesta temperatura. O caldo de reação foi retirado, água desmineralizada foi adicionada e as quantidades residuais de dicloroetano foram removidas por destilação.

Rendimento de polimerizado de pérola amidometilado: 1700
30 ml.

Composição elementar analítica:

Carbono: 75,1% em peso;

Hidrogênio: 4,7% em peso;

Nitrogênio: 5,8% em peso;

35 Radical: Oxigênio.

C") Produção de um polimerizado de pérola aminometilado

A 1680 ml de polimerizato de pérola amidometilado de B") foram adicionados 773,3 g de soda cáustica a 50% em peso e 1511 ml de água desmineralizada à temperatura ambiente. A suspensão foi aquecida por 2 horas a 180°C e agitada por 8 horas nesta
5 temperatura. O polimerizato de pérola resultante foi lavado com água desmineralizada.

Rendimento de polimerizato de pérola aminometilado: 1330 ml

Como rendimento total - projetado - são obtidos 1346 ml.

10 Composição elementar analítica:

Nitrogênio: 11,6% em peso;

Carbono: 78,3% em peso;

Hidrogênio: 8,4% em peso;

A partir da composição elementar analítica do polimerizato
15 de pérola aminometilado pode-se determinar que no meio estatístico por núcleo aromático - proveniente das unidades de estírol e divinilbenzol - 1,18 átomo de hidrogênio foi substituído por grupos aminometila.

Determinação da quantidade de grupos básicos: 2,17 mol/
20 por litro de resina

D") Produção de um polimerizato de pérola com grupos amino terciários.

Em um reator foram fornecidos 1875 ml de água desmineralizada, 1250 ml de polimerizato de pérola aminometilado
25 de C") e 596,8 g de solução de formalina a 30,0% em peso à temperatura ambiente. A suspensão foi aquecida a 40°C. O pH da suspensão foi ajustado em 3 por meio de dosagem de 85% em peso de ácido fórmico. Dentro de 2 horas a suspensão foi aquecida à temperatura de refluxo (97°C). Durante este tempo, o pH foi
30 mantido em 3,0 pela dosagem com ácido fórmico. Após ter alcançado a temperatura de refluxo, o pH foi mantido em 2 primeiramente pela dosagem com ácido fórmico, depois por dosagem de ácido sulfúrico a 50% em peso. A solução foi agitada por 30 minutos com pH 2. Depois acrescentou-se ácido sulfúrico a 50% em
35 peso, tendo sido o pH ajustado em 1. Com pH 1 e à temperatura de refluxo ocorreu agitação por mais 8,5 horas.

O sedimento foi resfriado, a resina foi filtrada em uma peneira e lavada com água desmineralizada.

Rendimento do volume: 2100 ml

5 Em uma coluna, 3000 ml de solução aquosa de soda cáustica a 4% em peso foram filtrados sobre a resina e subsequentemente, lavada com água.

Rendimento do volume: 1450 ml

Composição elementar analítica:

10 Determinação da quantidade de grupos básicos: 1,79 mol / litro de resina

E") Produção um trocador aniônico monodisperso meio básico.

15 Em um reator foram fornecidos 700 ml de trocador aniônico com grupos amino terciários do exemplo D"), 780 ml de água desmineralizada e 16,5 gramas de clorometano à temperatura ambiente. O sedimento foi aquecido a 40°C e agitado durante 6 horas nesta temperatura.

Rendimento do volume: 951 ml

20 Dos grupos do trocador aniônico contendo nitrogênio, 24,3% foram apresentados como grupos trimetilaminometila e 75,7% como grupos dimetilaminometila.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL, por meio de trocador iônico, caracterizado pelo trocador iônico ser utilizado em uma combinação com método avançado de eletrólito (IEC) com um leito de mistura e pelo fato de, tanto no IEC quanto no leito de mistura, ser utilizado pelo menos um trocador iônico monodisperso, e por este trocador iônico monodisperso ser produzido a partir de polimerizatos de pérola monodispersos por métodos de aeração por spray ou admissão de semente.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, no IEC, serem utilizados trocadores catiônicos fortemente ácidos, particularmente trocadores catiônicos fortemente ácidos em forma de gel.

3. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado por, no leito de mistura, um trocador aniônico e um trocador catiônico serem usados próximos um do outro, sendo um deles preferencialmente monodisperso.

4. USO DE UMA COMBINAÇÃO DE IEC E LEITO DE MISTURA PARA A PURIFICAÇÃO DE GLICEROL, caracterizado por, tanto no IEC quanto no leito de mistura, ser utilizado pelo menos um trocador iônico monodisperso, e por este trocador iônico monodisperso ser produzido a partir de polimerizatos de pérola monodispersos por métodos de aeração por spray ou admissão de semente.

5. USO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo glicerol originar-se da produção de biodiesel.

6. MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, caracterizado pelo fluxo de material do glicerol ser submetido a uma unidade de limpeza de IEC e de leito de mistura, na qual, tanto no IEC quanto no leito de mistura, é utilizado pelo menos um trocador iônico monodisperso, e este trocador iônico monodisperso é produzido a partir de polimerizatos de pérola monodispersos por métodos de aeração por spray ou admissão de semente.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por compreender

a) a transesterificação de ácidos graxos livres em ésteres de ácido graxo por meio de cátions macroporosos,

b) a separação do biodiesel do glicerol, e

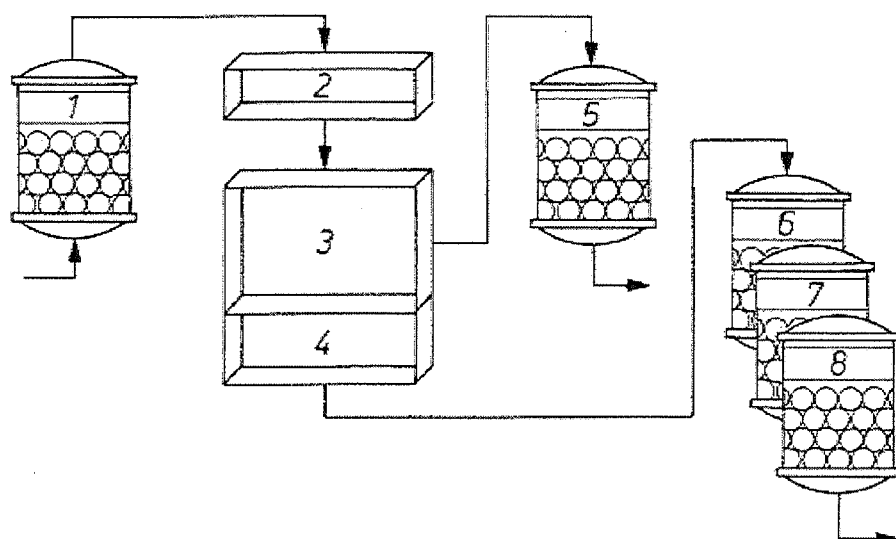
c1) o processamento do glicerol por meio de uma unidade de limpeza de IEC e de leito de mistura, assim como

5 c2) o processamento do biodiesel para a remoção do glicerol e/ou sabões por um trocador catiônico macroporoso monodisperso fortemente ácido.

8. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo leito de mistura estar presente em um conjunto de equipamentos ou em um equipamento individual.

10 9. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelos trocadores iônicos no leito de mistura poderem ser regenerados com ácidos minerais diluídos ou soluções alcalinas.

15 10. EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, caracterizado por conter uma unidade de limpeza de pelo menos de um método avançado de eletrólito (IEC) e pelo menos um leito de mistura para a purificação de glicerol e por, tanto no IEC quanto no leito de mistura, ser utilizado pelo menos um trocador iônico monodisperso, e por este trocador iônico monodisperso ser
20 produzido a partir de polimerizatos de pérola monodispersos por métodos de aeração por spray ou admissão de semente.

Fig. 1**Fig. 2**