



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

(11) PI 0903864-7 B1

(22) Data do Depósito: 29/04/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



* B R P I 0 9 0 3 8 6 4 B 1 *

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

(51) Int.Cl.: C07C 67/02; C07C 29/128; B01J 21/02; B01J 23/16; B01J 27/182

(73) Titular(es): INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA - INT

(72) Inventor(es): PAULO GUSTAVO PRIES DE OLIVEIRA; NADINE ESSA YEM; BERNA HAMAD;
GILBERT SAPALY; RODRIGO OTAVIO LOPES DE SOUZA; WILMA GONZALEZ

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

A produção de éteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos
5 (bio diesel) durante a reação de transesterificação de um corpo gorduroso produz glicerol de um jeito incontornável.

Sua valorização se torna determinante para o equilíbrio do ramo do bio diesel.

Aliás, os éteres do glicerol são da mesma forma, os aditivos
10 combustíveis potenciais podendo entrar no *pool* combustível diesel.

Os protocolos mais comuns de transesterificação usam uma catálise homogênea básica, por exemplo, os processos descritos em uma solicitação de patente US 2003 /0032826 (University of Nebraska). Os produtos da reação devem então ser submetidos a
15 etapas de neutralização, de lavagem e separação para se obterem, não somente ésteres de ácidos graxos, como também de glicerol de pureza suficiente para ser comercializada.

Os protocolos continuados ou em lote de transesterificação de óleos pelos mono alcoóis fazendo-se necessária uma catálise
20 heterogênea apareceram mais recentemente. Como, por exemplo, os protocolos descritos no pedido das patentes US 5 908 946 (IFP) ou da US 2004 / 0112212 (IFP), nos quais o glicerol obtido, de maior pureza, é decantado do meio reacional e posteriormente eliminado.

25 Os processos de transesterificação pelo etanol são menos disseminados. A transesterificação pelo etanol é, em geral, menos eficaz. Uma das razões invocadas é da melhor capacidade do etanol como solvente, que o torna responsável pela separação ruim

da glicerina no meio reacional. Além disso, a transesterificação, por ser uma reação equilibrada, pode ter como consequência a limitação da taxa de avanço da reação. Esta forte capacidade solvente do etanol possui um inconveniente no fim da reação: a glicerina é separada com maior dificuldade do meio reacional através da decantação. Ver US 2007 / 0112212 (IFP).

Mais recentemente, a transesterificação do óleo de colza com o etanol em presença de catalisadores homogêneos, do tipo ácido de Brønsted forte, foi descrito por N. Essayem et Al. Catal. A. General 330 (2007) 69-76. A separação do glicerol, entretanto, não é abordada neste artigo.

Para sustentar esta dificuldade maior, os processos em duas etapas são assim propostos, por exemplo, na US 2007 / 0066838 A1 (IFP) para preparar ésteres etílicos de ácidos mono carboxílicos lineares a partir de óleo vegetal ou animal compreendendo uma transesterificação pelo metanol numa primeira etapa seguida de uma segunda etapa de transesterificação na qual se faz reagir o meio reacional produzido com o etanol.

O glicerol pode ser valorizado, por exemplo, como intermediário de síntese e talvez utilizado como emulsificante, plastificando, solvente, e outros. Numerosas pesquisas estão em curso com o objetivo de encontrar novas aplicações para o glicerol, porém estas dependem do preço de custo do glicerol que é função do seu grau de pureza. O interesse econômico de valorizar glicerol é somente evidente quando se trata de glicerol de baixo custo, ou seja, pouco purificado.

Entretanto, a valorização mais interessante é uma valorização deste no ramo dos combustíveis ou bio combustíveis.

Os éteres do glicerol são aditivos combustíveis potenciais, podendo estes entrar na formulação dos combustíveis. Esta aplicação é ainda mais interessante porque as diretivas europeias vão impor em 2010 a utilização de 5,75% de Bio combustíveis nos transportes. A demanda internacional WO 2007/061903 A1 (CPS bio óleos) e a patente US 5,308,365 (ARCO *Chemical Technology*) descrevem as composições de combustíveis, compreendendo os éteres de glicerol.

É sabido que WO 2007/061903 A1 (CPS bio óleos), que a adição de éteres de glicerol no bioetanol permite de diminuir a tensão de vapor do combustível obtido. Além do mais, os éteres de glicerol podem substituir os aditivos oxigenados convencionais do tipo MTBE. Eles permitem também a redução da emissão de partículas e reduzem a viscosidade do combustível bio diesel. Sabe-se também que a presença do grupamento hidroxila dos éteres de glicerol parcialmente esterificados pode permitir a incorporação de pequenas quantidades de água nos combustíveis, o que reduziria as emissões de NOx.

Sabe-se, através da WO 2005/093015 (IFP), que os éteres de glicerol permitem tornar solúvel o glicerol dōo biodiesel. Neste pedido de patente é descrita a obtenção de uma mistura de mono, di e tri-glicerol éteres estando este solúvel no biodiesel.

As concentrações de 1 a 20% nos combustíveis diesel e até 50% na gasolina são reportadas e, por exemplo, a incorporação ao biodiesel da totalidade de uma mistura de mono, di e tri-éteres de tert-butil estando a composição média equivalente a um di-tertiobutil-éter.

É conhecido igualmente que a adição de éteres de glicerol no biodiesel permite de diminuir a sua viscosidade em seu *cloud point* (US 6,015,440 (University of Nebraska)).

A patente US 6,015,440 (*University of Nebraska*) e o pedido
5 internacional WO 2005/093015 (IFP) apontam a esterificação do glicerol com o isobutileno através de um catalisador ácido. A fabricação do éter *t*-butílico do glicerol a partir de um tertibutanol também se encontra igualmente descrita. Além disso, a demanda internacional WO 2007/113 776 (Procter & Gamble) descreve um
10 procedimento de transformação do glicerol em Peter alquila do glicerol catalisado pelos ácidos de Lewis ou de Brønsted. Mais precisamente, é descrita a eterificação do glicerol pelo metanol ou pelo isopropanol em presença de uma resina amberlista.

Os inventores descobriram de modo surpreendente que a
15 família de catalisadores ácidos de Brønsted fortes heterogêneos permite transesterificar um óleo e produzir simultaneamente éteres do glicerol sem a isolamento do glicerol intermediário.

A transesterificação dos óleos através de um álcool gera *in situ* do glicerol, no meio reacional, o qual é transformado em éteres
20 de alquila de glicerol em presença de um catalisador ácido heterogêneo apto a catalisar as reações de transesterificação e de eterificação pelo mesmo álcool.

A utilização da catálise ácida heterogênea em relação aos estes métodos clássicos de catálise homogênea básica apresenta
25 um grande interesse na valorização de óleos que são potencialmente ácidos, como por exemplo, os óleos utilizados que podem possuir um forte teor em ácidos livres e que podem conter traços de água mais ou menos importantes.

Em conseqüência, se a água é capaz de afetar a velocidade da reação, isso não será um problema maior como no caso de uma catálise convencional homogênea básica, na qual a presença de água favorece a hidrólise do óleo em ácidos livres, estes últimos
5 que em presença de cátions alcalinos da base homogênea, formam sabões que produzem emulsões no meio reacional.

Os éteres de ácidos graxos e os éteres de glicerol uma vez fazendo parte da composição dos bio combustíveis, a totalidade de um corpo graxo pode ser transformada em combustíveis tipo diesel
10 sem ter que se separar e purificar o glicerol, o que representa uma enorme vantagem em termos de custo em relação aos melhores procedimentos anteriores.

O procedimento, segundo a invenção, permite suprimir as etapas onerosas de isolamento e de purificação do glicerol.

15 Considerando-se simplesmente que o glicerol produzido pela transesterificação dos óleos representa, é da ordem de 10% em peso de ésteres de ácidos graxos produzidos, enquanto que o procedimento de acordo com a invenção permite um aumento do rendimento de mais de 15% em peso.

20 Além do mais, o uso do mesmo catalisador para realizar a transesterificação e a eterificação de uma parte, e do mesmo reagente, no caso um álcool, para realizar as duas reações, representa da mesma forma, uma vantagem econômica. Não é necessário recorrer a outro reagente do tipo alceno para sintetizar
25 os éteres do glicerol.

No caso deste procedimento, não sendo necessária a etapa de separação do glicerol, permite o uso do álcool de forte poder solvente como o etanol, o que proporciona uma vantagem, pois este

álcool é de fonte biológica, pois é um subproduto dos ramos de reaproveitamento de restos agrícolas, disponíveis a baixo custo além de não ser tóxico em relação ao metanol.

A presente invenção trata de procedimento de preparação de
5 uma mistura de Bio combustíveis compreendendo ésteres de ácidos graxos e, ao menos uma mistura de éteres de glicerol a partir de matérias oleosas de etanol, compreendendo:

a) uma etapa de transesterificação de um óleo vegetal ou animal por um álcool em presença de um catalisador a base de, ao
10 menos, um heteropoliácido caracterizado por um diferencial de calor de absorção de amoníaco superior ou igual a 150 KJ/mol, para se obter ésteres de ácido graxos e do glicerol, e

b) uma etapa de eterificação do glicerol formado a partir da etapa a pelo álcool utilizado nessa mesma etapa em presença do
15 catalisador da mesma etapa, para obter ao menos um éter do glicerol, as duas etapas (a e b) acontecendo simultaneamente.

O glicerol servido de reagente para a etapa "b" corresponde a um produto da etapa "a". Trata-se de um produto intermediário não isolado. O procedimento de acordo com a invenção permite a
20 vantagem de não isolar e purificar o glicerol para transformá-lo em éter etílico do glicerol (componente do Bio combustível).

A expressão "as etapas a e b acontecem simultaneamente" significa que as duas reações ocorrem simultaneamente no meio reacional (reação "*one pot*"), ou seja, glicerol formado a partir da
25 etapa "a" sendo convertido imediatamente em éter de glicerol. Os inventores descobriram de modo surpreendente que, geralmente, o meio reacional obtido ao fim do procedimento, pode estar isento de glicerol se a conversão for seguida pelos meios conhecidos, ou

seja, pelo o aumento da duração da reação, da massa de catalisador ou pela recirculação do meio reacional.

Consideramos como “glicerol”, também chamado de “glicerina”, o propan-1, 2,3-triol. O glicerol pode ser o glicerol puro
5 assim como o glicerol contendo impurezas, sobretudo de água, sais inorgânicos (cloreto, fosfato, sulfato, acetato), compostos orgânicos (ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, derivados de glicerídeos). Estas impurezas podem representar de 5 a 99% em peso em relação ao peso do glicerol. O glicerol pode, particularmente, ser o
10 glicerol bruto obtido pela transesterificação de óleos vegetais ou animais durante a produção de biodiesel. Como “glicerol bruto”, consideramos o glicerol obtido pela simples decantação do meio reacional no final da transesterificação de óleos vegetais ou animais.

15 Designamos como “eterificação do glicerol”, à reação química que permite transformar o glicerol em éteres de glicerol. Como “éteres de glicerol”, chamamos os mono-, di-, e tri-éteres do glicerol. No caso dos mono- e di-éteres de glicerol a (as) funções éter (es) pode(m) estar situada(s) em qualquer uma (s) das posição (ções) 1,
20 2, ou 3. A reação de formação os diferentes éteres de glicerol segue um caminho sucessivo: produzimos inicialmente mono, em seguida di e do tri éter de glicerol: a produção de di e tri pode ser melhorada aumentando-se o tempo de contato reagentes/catalisador (por exemplo, aumentando a massa de catalisador ou a duração de
25 reação) ou pode-se ainda fazer recircular o produto da reação para aumentar a conversão do glicerol e orientar no sentido da produção dos tri éteres de glicerol.

A mistura de éteres de glicerol obtida deve simplesmente ser solúvel no biodiesel ou nos outros combustíveis como o diesel (ex-petróleo) ou as gasolinas (até mesmo o bioetanol) nos quais ele será adicionado.

5 No modo de realização preferido, entendem-se como éteres de glicerol, os di e os tri éteres do glicerol.

Consideramos “álcool”, como os alcoóis primários longos ou os alcoóis secundários e terciários.

10 Por “etanol”, compreende-se em particular o etanol absoluto e/ou anidro.

15 Consideramos “sólidos ácidos de Brønsted fortes” um composto constituído de hidrogênio e de oxigênio com os elementos metálicos (tais como o tungstênio, o molibdênio ou o vanádio) e não metálicos, geralmente saídos do bloco p da tabela periódica (tais como o silício, o fósforo ou o arsênico).

A invenção consiste, mais particularmente, em um procedimento caracterizado no qual o álcool escolhido entre os alcoóis primários, tais como, por exemplo, o etanol, o proan-1-ol, o butan-1-ol.

20 Em um modo de realização, a invenção consiste em um procedimento caracterizado no qual o álcool é o etanol.

25 Em um modo de realização a invenção consiste em um procedimento caracterizado no qual o álcool é selecionado entre os alcoóis primários longos. Entendemos como “alcoóis primários longos”, aqueles alcoóis primários que possuem uma cadeia de 5 a 22 carbonos, assim como o pentan-1-ol (C5), o hexan-1-ol (C6), o heptan-1-ol (C7), os alcoóis caprílico (C8), pelargônico (C9), cáprico

(C10), láurico (C12), mirístico (C14), cetílico (C16), esteárico (C 18), araquídico (C20) e behênico (C 22).

Em um modo de realização a invenção consiste em um procedimento caracterizado no qual o álcool é selecionado entre os
5 alcoóis secundários e terciários. O isopropanol, o butan-2-ol, o penan-2-ol, o penan-3-ol são exemplos de alcoóis secundários. O tertibutanol pode ser utilizado como álcool terciário.

Em um modo de realização a invenção consiste em um procedimento caracterizado no qual os éteres de glicerol são
10 selecionados entre os di e tri éteres do glicerol.

Em um modo de realização a invenção consiste em um procedimento caracterizado no qual a relação molar entre o álcool e o óleo vegetal ou animal se situa entre 1 e 50, preferencialmente entre 3 e 20.

15 Em um modo de realização a invenção consiste em um procedimento de eterificação do glicerol pelo etanol, compreendendo uma etapa de reação entre o glicerol e o etanol na presença de um catalisador a base de, pelo menos, um sólido ácido de Brønsted forte, caracterizado por um diferencial de calor de
20 adsorção de amoníaco superior ou igual a 150 KJ/mol.

Em um modo de realização a invenção consiste em procedimentos caracterizados de modo que o heteropoloácido tenha um diferencial de calor de absorção de amoníaco superior ou igual a 170 KJ/mol, preferencialmente superior ou igual a 190
25 KJ/mol.

Entre os sólidos ácidos de Brønsted fortes, pode-se utilizar com vantagem, um sólido ácido de Brønsted forte tendo a seguinte fórmula geral:



na qual:

- X representa um heteroátomo selecionado no grupo constituído pelos seguintes elementos: P, Si, Ge, B ou As,

5 - M representa um elemento metálico periférico selecionado no grupo constituído por W, Mo ou V,

- l é o número de heteroátomos e representa 1 ou 2,

- K é o número de átomos de hidrogênio e está compreendido entre 1 e 10,

10 - m é o número de átomos metálicos periféricos W, Mo, V e está compreendido entre 1 e 20,

- n é o número de átomos de oxigênio e está compreendido entre 2 e 60,

15 - x é o número de moléculas de água de hidratação e é compreendido entre 0 e 40, de preferência entre 6 e 30.

Em um modo de realização os sólidos ácidos de Brønsted fortes são selecionados num grupo constituído por:

$H_3PW_{12}O_{40}, 24H_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40}, 24xH_2O$, $H_6P_2W_{18}O_{62}, 24H_2O$,
 $H_5BW_{12}O_{40}, 30H_2O$, $H_5PW_{10}V_2O_{40}, xH_2O$, $H_3PMo_{12}O_{40}, 28H_2O$,
 20 $H_4SiMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ $H_3PMo_6V_6O_{40}, xH_2O$ ou $H_5PMo_{10}V_2O_{40}, xH_2O$.

Em um modo de realização eles são utilizados sob a forma de sal.

Em um modo de realização, os sais são sais de metais alcalinos selecionados entre Cs^+ , K^+ ou RB^+ ou sais de amônia
 25 (NH_4^+) .

Em outro modo de realização o suporte de grande superfície é escolhido entre SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ou carvão.

No caso do procedimento de eterificação, estes catalisadores permitem observar as conversões superiores a 40%.

Por “diferencial de calor de adsorção do amoníaco” designamos o calor molar exalado pela adsorção de doses infinitesimais de amoníaco em temperatura constante, com catalisador inicialmente a vácuo em um calorímetro do tipo Tian-Calvet.

Os valores dos diferenciais de calor de adsorção de amoníaco correspondente ao valor do platô da curva que representa a variação dos diferenciais de calor (Q_{dif} KJ.mol⁻¹) em função da quantidade de amoníaco adsorvido se o sólido ácido apresenta de locais de força homogêneos. Se os diferenciais de calor diminuem com a re-cobertura em amoníaco, o valor considerado é a média dos diferenciais de calor de adsorção a 50% de recobrimento em amoníaco.

Os valores médios obtidos pelos catalisadores ácidos são reunidos no quadro a seguir:

Catalisador	Qdiff (kJ.mol ⁻¹)
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	190-210
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	195
HPA*/carvão	150
HPA/SiO ₂	160
HPA/Nb ₂ O ₅	135
HPA/ZrOH	130
ZrO ₂ /SO ₄	140
Nb ₂ O ₅ calcinado 400°C	150
ZrO ₂ tungstenado	130

*HPA para 40% H₃PW₁₂O₄₀

Designamos por “bio combustível” um combustível produzido a partir de materiais orgânicos renováveis.

- 5 Por “mistura de bio combustíveis” designamos uma mistura de bio combustíveis ou uma base de fonte biológica para a formulação de outros combustíveis.

Por “ácidos graxos”, designamos os ácidos carboxílicos alifáticos que possuem uma cadeia de 4 a 28 átomos de carbono.

- 10 Por “matérias oleosas”, designamos as matérias oleosas naturais de qualquer origem.

- Por “óleo vegetal ou animal”, designamos o óleo de origem animal ou vegetal como o óleo de microalgas, de *Pongamia pinnata* (ou Karanj), de *Jatropha*, de palma, de girassol, de colza, de amêndoa, de amendoim, de copra, de linho, de milho, de oliva, de 15 uva, de rícino, de sésamo ou de mostarda. Estes óleos contêm ou

são constituídos de acil-gliceróis, também chamado de glicerídeos que são os ésteres de ácidos graxos e de glicerol. Existem três subclasses de acil-gliceróis: os mono-, di- e triglicerídeos. Os prefixos mono, di e tri são usados de acordo com a esterificação, seja ela em 1, 2 ou 3 grupos de hidroxilas do glicerol.

Por “transesterificação de óleo vegetal ou animal por um álcool” designamos a reação química dos triglicerídeos com um álcool na presença de um catalisador visando a obtenção de ésteres de ácidos graxos e de glicerol.

Por “eterificação do glicerol por um álcool”, designamos a reação do glicerol e de um álcool em presença de um catalisador para obtenção de pelo menos um éter do glicerol que pode ser um mono-, di-, ou tri-éter do glicerol. Geralmente obtém-se uma mistura destes éteres.

Em um modo de realização dos procedimentos segundo a invenção, a relação molar entre o etanol e o óleo vegetal ou animal está entre 1 e 50, sobretudo entre 3 e 20, por exemplo, 4, 6, 12 ou 18.

Estas relações molares permitem observar conversões superiores a 80% podendo atingir 95% para a etapa “a” e da ordem de 50% para a etapa “b”.

Em um modo de realização os procedimentos são realizados a uma temperatura entre 100 e 300°C, principalmente entre 150 e 250° C, particularmente em torno de 200°C e a uma pressão entre 5 e 100 Bares, principalmente entre 10 e 75 Bares e em particular de 10 a 50 Bares, mais particularmente entre 20 e 30 Bares.

Estas condições reacionais convêm particularmente para a realização dos procedimentos de acordo com a invenção. A

utilização de catalisadores a base de sólidos óxidos minerais ácidos de Brønsted fortes é vantajosa uma vez que estes são estáveis a estas temperaturas elevadas, o que não ocorre com outros catalisadores, como as resinas ácidas do tipo Amberlista.

5 De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção trata da utilização de um catalisador a base de ao menos um sólido ácido de Brønsted forte para realizar uma esterificação do glicerol pelo etanol, na qual o sólido ácido de Brønsted forte é caracterizado por um diferencial de calor de absorção de amoníaco superior a 150 KJ/mol.

A invenção trata igualmente da utilização de um catalisador a base de ao menos um sólido ácido de Brønsted forte para realizar simultaneamente:

- uma transesterificação de um óleo vegetal ou animal pelo etanol para obter ésteres etílicos de ácidos graxos e do glicerol e

- uma esterificação do dito glicerol pelo etanol, na qual o sólido ácido de Brønsted forte é caracterizado por um diferencial de calor de absorção de amoníaco superior a 150 KJ/mol.

20 De acordo com outro aspecto, a invenção trata de um Bio combustível que compreende ésteres etílicos de ácidos graxos e, ao menos, um éter etílico do glicerol.

A invenção será descrita mais detalhadamente com os exemplos seguintes dados a título ilustrativo.

Exemplo 1: Eterificação do glicerol pelo tertibutanol ou pelo etanol na presença da Amberlyst 35

As condições reacionais eram as seguintes: O catalisador era o Amberlyst A 35 (m=0,39 g). 0,0275 mol de glicerol foram adicionados. A relação molar [etanol ou tertibutanol] / glicerol era de 4. A duração da reação foi de 3 horas.

Os resultados são mostrados na Tabela 1.

A conversão é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$100 \times (Gli_0 - Gli_f) / Gli_0$$

na qual Gli representa a quantidade de glicerol, Gli₀ a quantidade de glicerol no início da reação e Gli_f, a quantidade de glicerol no final da reação.

As seletividades e rendimentos molares derivados do glicerol são calculados como se segue:

$$\text{Seletividade mono-éter} = 100 \times \text{mono-éter} / (Gli_0 - Gli_f)$$

$$\text{Seletividade di-éter} = 100 \times \text{di-éter} / (Gli_0 - Gli_f)$$

$$\text{Seletividade tri-éter} = 100 \times \text{tri-éter} / (Gli_0 - Gli_f)$$

$$\text{Rendimento mono-éter} = 100 \times \text{mono-éter} / Gli_0$$

$$\text{Rendimento di-éter} = 100 \times \text{di-éter} / Gli_0$$

$$\text{Seletividade tri-éter} = 100 \times \text{tri-éter} / Gli_0$$

Álcool	T(°C)	Conversão (%)	Seletividade Mono-alquileter	Seletividade Di-alquilether	Seletividade Tri-alquilether
Tertibutanol	60	32	92,5	7,5	-
	120	55	79	21	-
Etanol	60	1	-	-	-
	130	2,5	88	12	-
	160	9	95	5	-

Tabela 1: Conversão e seletividade da reação de eterificação do glicerol pelo tertibutanol ou etanol catalisado pelo Amberlyst A 35

Alquil = etil ou t-butil

- Estas experiências mostram a dificuldade de realizar a esterificação do glicerol pelo etanol através de um catalisador usual de eterificação, as resinas ácidas. A conversão não pode ser
5 melhorada aumentando-se as temperaturas de reação uma vez que as resinas ácidas não são estáveis em temperaturas superiores a 160°C.

Exemplo 2: Influência da natureza do catalisador na esterificação do glicerol pelo tertibutanol avaliado a 120°C

As condições reacionais foram as seguintes: 0,39 g de catalisador foram utilizados. 0,0275 mol de glicerol foram adicionados. A relação molar tertibutanol / glicerol foi de 4. A temperatura foi de 120°C. A duração da reação foi de 3 horas.

- 15 Os resultados são mostrados na tabela 2

Catalisadores	Conversão (%)	Seletividade Mono-t-butileter	Seletividade Di-t-butileter	Seletividade Tri-t-butiléter
Amberlyst A 35	55	79	21	-
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	54	79	21	-
HPA/carvão	48,5	81	19	-
HPA/SiO ₂	37	89	11	-
HPA/Nb ₂ O ₅	19	95	5	-
HPA/ZrOH	14	97	3	-
ZrO ₂ /SO ₄	13	97	3	-
Nb ₂ O ₅ cal 400°C	~ 0	-	-	-
ZrO ₂ tungstenado	~ 0	-	-	-

Tabela 2: Conversão e seletividade da reação de eterificação do glicerol pelo tertibutanol de acordo com o catalisador

Por HPA, considera-se $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e mais precisamente 40% em peso de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dispersados nos suportes.

Exemplo 3: Influência da natureza do catalisador na eterificação do glicerol pelo etanol

5 As condições reacionais foram as seguintes: 0.39 g de catalisador foram utilizados. 0,0275 mol de glicerol foram adicionados. A relação molar etanol / glicerol foi de 4. A temperatura foi de 200° C. A duração da reação foi de 6 horas.

Os resultados são mostrados na Tabela 3. Os catalisadores mais ativos nas condições testadas para a obtenção de éteres etílicos do glicerol são HPA/SiO_2 , $\text{HPA}/\text{carvão}$ e $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$

Catalisadores	Conversão (%)	Seletividade Mono-etiléter	Seletividade Di-etiléter	Seletividade Tri-etiléter
$\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	31	89	11	-
$\text{HPA}/\text{carvão}$	35	95	15	-
HPA/SiO_2	23	91	9	-
$\text{HPA}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	~ 0,5	-	-	-
ZrO_2/SO_4	4,5	94	6	-
Nb_2O_5 cal 400°C	~ 0,2	-	-	-
ZrO_2 tungstenado	~ 0	-	-	-

Tabela 3: Conversão e seletividade da reação de eterificação do glicerol pelo etanol de acordo com o catalisador.

Exemplo 4: Eterificação do glicerol pelo etanol, influência da duração da reação na presença do catalisador HPA / carvão

As condições reacionais foram as seguintes: 0.39 g de catalisador HPA / carvão foram utilizados. 0,0275 mol de glicerol

foram adicionados. A relação molar etanol / glicerol foi de 4. A temperatura foi de 200°C.

Os resultados são mostrados na Tabela 4. Os rendimentos do dietileter do glicerol aumentam de modo significativo com o nível de conversão. O trietileter do glicerol pode ser obtido através de durações mais longas.

Duração (h)	Conversão (%)	Seletividade Mono-etiléter	Seletividade Di-etiléter	Seletividade Tri-etiléter
3	25,5	91	9	0
6	35	85	15	0
12	49	71	26	3

Tabela 4: Conversão e seletividade da reação de eterificação do glicerol pelo etanol de acordo com a duração da reação

10 Exemplo 5: Eterificação do glicerol pelo etanol, influência da relação molar etanol / glicerol na presença do catalisador HPA /carvão

As condições reacionais foram a seguintes: 0.39 g de catalisador HPA / carvão foram utilizados. 0,0275 mol de glicerol foram adicionados. A duração da reação foi de 6 horas. A temperatura foi de 200°C.

Os resultados são mostrados na Tabela 5. A reação é pouco sensível à utilização de um excesso de etanol

Etanol/glicerol	Conversão (%)	Seletividade Mono-etiléter	Seletividade Di-etiléter	Seletividade Tri-etiléter
4	35	85	15	-
6	31	87	13	-
12	32	84	16	-
18	35	82	18	-

Tabela 5: Conversão e seletividade da reação de eterificação do glicerol pelo etanol de acordo com a relação molar etanol / glicerol.

Exemplo 6: Reação entre o óleo de colza e o etanol em presença de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ para produzir, em uma só etapa, ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e de éteres do glicerol (éteres combustíveis).

Tr = 200° C durante 6 horas (Tr = duração da reação)

As condições reacionais foram as seguintes: foi usado 0,5 g de catalisador $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (pré tratamento: 1h a vácuo em 200°C). Foram utilizados 0.2047 mol de etanol e 0,01144 mol (o que corresponde a Tri_0 nas equações que se seguem) de óleo de colza. A velocidade de agitação foi de 500 rpm. A duração da reação foi de 6 horas. A temperatura foi de 200°C. O autoclave foi pressurizado a 17 Bar de ar (P final = 30 Bares).

Os resultados são mostrados nas tabelas 6 e 7.

A análise dos derivados do glicerol é expressa de modo análogo ao dos exemplos anteriores. A análise dos produtos graxos presentes no final da reação é expressa de segundo as fórmulas a seguir.

Conversão de triglicerídeos: $\text{Tri} = 100 \times (\text{Tri}_0 - \text{Tri}_f) / \text{Tri}_0$ ou $\sum \text{rdt}_i$

Rendimento de éster etílico de ácido graxo: $\text{Rdt Ester} = (1/3) \times (\text{Ester} / \text{Tri}_0)$

Rendimento de diglicerídio: $\text{Rdt di Gli} = (2/3) \times (\text{diGli} / \text{Tri}_0)$

Os rendimentos são corrigidos em número de cadeias graxas.

Produtos	Esteres etílicos				Glicerídeos			
	Ésteres C16	Ésteres C18	Ésteres C20	Ésteres C22	Mono-Glicerídeo de ácido graxo	Di-Glicerídeo de ácido graxo	Tri-Glicerídeo de ácido graxo	
Nb moles	0,00146	0,02544	0,00092	0,00014	0,0015	0,00022	-	
Rdt (% mol)	5	83	3	0,5	5	1	-	$\sum rdt_i = 98\%$

Tabela 6: Análise dos produtos graxos presentes no final da reação

Produtos	Glicerídeo		Éter du glicerol				
	Mono-glicerídeo de ácido graxo	Di-glicerídeo de ácido graxo	2 Etoxi Glicerol Éter	3 Etoxi Glicerol Éter	1.2 Etoxi Glicerol Éter	1.3 Etoxi Glicerol Éter	
NB moles	0,0015	0,00022	0,00046	0,000256	0,00016	0,00016	
Rdt (% mol)	13	2	4	22,5	1,5	1,5	$\sum rdt_i = 45\%$

Tabela 7: Análise dos derivados do glicerol presentes no final da reação

$$Gli_0 = Tri_0 = 0,01144 \text{ moles.}$$

5

Exemplo 7: Reação entre o óleo de colza e o etanol em presença de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ para produzir, em uma só etapa, ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e de éteres do glicerol (éteres combustíveis).

10 **Tr = 85° C durante 5 horas e posteriormente Tr = 200°C durante 6 horas.**

As condições reacionais foram as seguintes: foi usado 0,5 g de catalisador $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ (pré tratamento: 1h a vácuo em 200°C). Foram utilizados 0.2051 mol de etanol e 0,01138 mol (o que

15 corresponde a Tri_0 nas equações que se seguem) de óleo de colza.

A velocidade de agitação foi de 500 rpm. A temperatura foi de 85°C por 5 horas e posteriormente 200°C por 6 horas. O autoclave foi pressurizado a 17 Bar de ar (P final = 30 Bares).

Os resultados são mostrados nas tabelas 8 e 9.

Produtos	Ésteres etílicos				Glicerídeo			
	Ésteres C 16	Ésteres C 18	Ésteres C 20	Ésteres C 22	Mono Glicerídeo de ácido graxo	Di Glicerídeo de ácido graxo	Tri Glicerídeo de ácido graxo	
Nb moles	0,00158	0,02645	0,00097	0,00014	0,0015	0,00062	-	
Rdt (% mol)	5	77,5	3	0,5	4	4	-	$\sum rdt_i$ = 94%

5 Tabela 8: Análise dos produtos graxos presentes no final da reação

Produtos	Glicerídeo		Éter do glicerol				
	Mono Glicerídeo de ácido graxo	Di Glicerídeo de ácido graxo	2 Etoxi Glicerol Eter	3 Etoxi Glicerol Eter	1.2 Etoxi Glicerol Eter	1.3 Etoxi Glicerol Eter	
Nb moles	0,0015	0,00062	0,00048	0,000274	0,00027	0,00028	
Rdt (% mol)	13,2	5,5	4,2	24	2,5	2,5	$\sum rdt_i$ = 52%

Tabela 9: Análise dos derivados do glicerol presentes no final da reação $Gli_0 = Tri_0 = 0,01138$ moles.

Exemple 8: Reação entre óleo de girassol e o etanol na presença de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ para produzir, em uma só etapa, ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e éteres do glicerol (éter-combustíveis).

Tr= 85°C durante 5 h e posteriormente Tr = 200°C durante 6 h.

As condições reacionais foram as seguintes: foi usado 0,5 g de catalisador $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (pré tratamento: 1h a vácuo em 200°C). Foram utilizados 0.2052 mol de etanol e 0,01138 mol (o que corresponde a Tri_0 nas equações que se seguem) de óleo de girassol. A relação molar etanol /Ester foi de 6. (A relação molar etanol /óleo de girassol foi 18). A velocidade de agitação foi de 500 rpm. A temperatura foi de 85°C durante 5 horas e posteriormente 200°C por 6 horas. O autoclave foi pressurizado a 17 Bar de ar (P final = 30 Bares).

Os resultados são mostrados nas tabelas 10 e 11.

Produtos	Esteres etílicos				Glicerídeo			
	Ésteres C 16	Ésteres C 18	Ésteres C 20	Ésteres C 22	Mono Glicídeo de ácido graxo	Di Glicídeo de ácido graxo	Tri Glicídeo de ácido graxo	
Nb moles	0,00217	0,02645	0,00084	0	0,0014	0,00066	-	
Rdt (% mol)	6	77,5	2,5	0,5	4	4	-	$\sum \text{rdt}_i$ = 94,5%

Tabela 10: Análise dos produtos graxos presentes no final de reação

Produtos	Glicerídeo		Eter do glicerol				
	Mono Glicerídeo de ácido graxo	Di Glicerídeo de ácido graxo	2 Etoxi Glicerol éter	3 Etoxi Glicerol éter	1.2 Etoxi Glicerol éter	1.3 Etoxi Glicerol éter	
Nb moles	0,0014	0,00066	0,00071	0,000254	0,00017	0,00017	
Rdt	12,2	5,8	6,2	22,3	1,5	1,5	$\sum rdt_i$ = 49,5%

Tabela 11: Análise dos derivados do glicerol presentes no final da reação $Gli_0 = Tri_0 = 0,01138$ moles.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de uma mistura de biocombustíveis contendo ésteres de ácidos graxos e ao menos uma mistura de éteres de glicerol a partir de matérias oleosas e de etanol, **caracterizado** por compreender:

a) uma etapa de transesterificação de um óleo vegetal ou animal por um álcool em presença de um catalisador a base de, ao menos, um sólido ácido de Brønsted forte caracterizado por um diferencial de calor de absorção de amoníaco superior ou igual a 150 KJ/mol, para obter ésteres de ácidos graxos e do glicerol e

b) uma etapa de eterificação do glicerol formado através da etapa a pelo álcool utilizado nessa mesma etapa em presença do catalisador da mesma etapa, para obter ao menos um éter do glicerol,

no qual as etapas “a” e “b” ocorrem simultaneamente;

e o sólido ácido de Brønsted forte da etapa "a", ser selecionado dentre os sólidos ácidos de Brønsted fortes de fórmula geral:



na qual,

- X representa um heteroátomo selecionado no grupo constituído pelos seguintes elementos: P, Si, Ge, B, ou As;

- M representa um elemento metálico periférico selecionado no grupo constituído por W, Mo ou V;

- l é o número de heteroátomos e represente 1 ou 2;

- k é o número de átomo de hidrogênio e está compreendido entre 1 e 10;

- m é o número de átomos metálicos periféricos W, Mo, V e está compreendido entre 1 e 20;

- n é o número de átomos de oxigênio e está compreendido entre 2 e 60;

- x é o número de moléculas de água de hidratação e está compreendido entre 0 e 40, preferencialmente, entre 6 e 30.

2. Processo, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o álcool é selecionado entre os alcoóis primários que possuem cadeia de 2 a 22 carbonos, preferencialmente selecionado dentre o grupo compreendido de: etanol, proan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, os alcoóis caprílico, pelargônico, cáprico, láurico, mirístico, cetílico, esteárico, araquídico e behênico.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de o álcool ser o etanol.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de os éteres de glicerol serem selecionados dentre os di e tri-éteres do glicerol.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a relação molar entre o álcool e o óleo vegetal ou animal se situa entre 1 e 50, preferencialmente entre 3 e 20.

6. Processo, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar um catalisador a base de sólido ácido de Brønsted forte, o qual realiza simultaneamente a transesterificação de um óleo vegetal ou animal pelo etanol para obter ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerol e a eterificação do glicerol obtido pelo etanol.

7. Processo, de acordo com a reivindicação de 1, **caracterizado** pelo fato de que o sólido ácido de Brønsted forte ser selecionado dentre o grupo constituído por $H_3PW_{12}O_{40}, 24H_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40}, 24xH_2O$, $H_6P_2W_{18}O_{62}, 24H_2O$, $H_5BW_{12}O_{40}, 30H_2O$,

$H_5PW_{10}V_2O_{40}, xH_2O$, $H_3PMo_{12}O_{40}, 28H_2O$, $H_4SiMo_{12}O_{40}, 13H_2O$
 $H_3PMo_6V_6O_{40}, xH_2O$ ou $H_5PMo_{10}V_2O_{40}, xH_2O$.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o sólido ácido de Brønsted forte ser utilizado sob a forma de sal.

9. Processo, de acordo com reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o sal é selecionado entre os sais metálicos alcalinos Cs^+ , K^+ ou Rb^+ ou entre os sais de amônia (NH_4^+).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo sólido ácido de Brønsted apresentar um diferencial de calor de absorção de amoníaco superior ou igual a 170 KJ/mol, preferencialmente superior ou igual a 190 KJ/mol.

11. Processo, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ocorrer a uma temperatura entre 100 e 300°C preferencialmente entre 150 a 250°C e a uma pressão entre 5 e 100 Bares, preferencialmente entre 10 a 75 Bares, em particular 10 a 50 Bares.