



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

(21) PI 1104603-1 A2



(22) Data de Depósito: 19/09/2011

(43) Data da Publicação: 31/03/2015
(RPI 2308)

(54) Título: SISTEMAS DE CATALISADOR PARA A FABRICAÇÃO DE BIODIESEL

(51) Int.Cl.: C07C67/02; C07C69/03; C07C69/52;
B01J23/14; B01J31/04; B01J31/18; B01J31/38;
B01J27/232; C10L1/02

(52) CPC: C07C67/02

(30) Prioridade Unionista: 17/09/2010 DE 10 2010 040
939.1

(73) Titular(es): Evonik Degussa GmbH

(72) Inventor(es): Johannes Ruwwe, Martin Lichtenheldt,
Wolfgang-Wilhelm Orlia

(57) Resumo: SISTEMAS DE CATALISADOR PARA A FABRICAÇÃO DE BIODIESEL. A presente invenção refere-se ao uso de um sistema de catalisador compreendendo um catalisador de transesterificação, selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino, e pelo menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação, selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL, para a catálise de reações de transesterificação

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMAS DE CATALISADOR PARA A FABRICAÇÃO DE BIODIESEL**".

A presente invenção refere-se ao uso de um sistema de catalisador que compreende um catalisador de transesterificação, selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino e pelo menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação, selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL, para a catálise de reações de transesterificação.

Esteres de ácido graxo de alcoóis monovalentes há algum tempo possuem uma aplicação importante no uso como biodiesel, uma substituição de diesel fóssil, baseada em matérias-primas regenerativas.

A fabricação de biodiesel é feita em geral por meio de transesterificação catalisada por base (*The Biodiesel Handbook*, G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krahl, Ed. AOCS Press (2005); *Biodiesel – The comprehensive handbook*, M. Mittelbach, C. Remschmidt (2004); *Bioresource Technology* **2004**, 92, 297; *Applied Energy* **2010**, 87, 1083; *Chimica Oggi/Chemistry today* **2008**, 26).

Os catalisadores mais frequentemente empregados são metanolato de sódio (NaOMe), hidróxido de sódio (NaOH), metalonato de potássio (KOMe) e hidróxido de potássio (KOH). Esses catalisadores normalmente são utilizados como catalisadores homogêneos, dissolvidos no álcool monovalente empregado, como por exemplo, metanol.

Alternativamente a isso, é descrito que podem ser utilizados catalisadores alcálicos em conexão com catalisadores de transferência de fases (documento WO 2007/111604). Os catalisadores de transferência de fases fazem com que em comparação com a aplicação do catalisador alcálico sem catalisador de transferência de fases, a reação seja acelerada e obtida uma completa conversão. A desvantagem no método descrito é que os catalisadores de fases são caros e muitas vezes corrosivos pois eles contêm cloro, bromo ou outros íons, contra os quais os reatores de aço não são resistentes, nos quais é normalmente fabricado biodiesel. Além disso,

existe o risco de pequenas quantidades do catalisador não poderem ser removidas por processo de recuperação do biodiesel.

Uma outra possibilidade de modificar a mistura de reação é citada nas publicações DE 332506, DE 3415529, DE 102006044467 e DE 102007056703, sendo que é descrito que uma parte da quantidade de glicerina presente no processo de transesterificação é reconduzida e misturada à mistura de reação feita de triglicéride álcool monovalente, e catalisador alcálico. Esse método permite a economia do catalisador, porém é desvantajoso o fato de mediante adição de glicerina, o equilíbrio da reação de transesterificação é deslocado para o lado dos edutos, não sendo obtida sob determinadas condições uma conversão suficiente.

Além disso, é descrita a possibilidade de melhorar o processo para a fabricação de biodiesel pelo fato de serem adicionados à mistura de reação, após a transesterificação aditivos, através dos quais é acelerada a separação de fases para a remoção da glicerina liberada.

Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2008**, *110*, 347 descreve a adição de água para essa finalidade. Nesse método é desvantajoso o fato de através da adição de água poder ocorrer uma reação de saponificação, que pode reduzir os rendimentos de biodiesel, se o catalisador alcálico não for antes neutralizado.

O documento CN 101423773 descreve a adição de sais de Ca ou Mg à mistura de reação após a transesterificação, também com a finalidade de acelerar a separação de fases. No caso de alguns dos sais descritos podem surgir problemas com formação de teor de sólidos indesejada devido à solubilidade ruim.

Tanto no caso da adição de água, como também no caso da adição dos sais de Ca ou Mg, é desvantajoso o fato de o aditivo ser adicionado somente após a reação, o que significa esforço adicional em equipamentos e tempo.

Um outro método para melhorar a fabricação de biodiesel sob utilização de catalisadores homogêneos é o uso de cossolventes como descrito por exemplo, em *Chemical Engineering Journal* **2009**, *146*, 302;

Energy&Fuels **2008**, 22, 2702, ou *Biomass&Bioenergy* **1996**, 11, 43.

Esses cossolventes aceleram na verdade a reação, para tanto, pioram ou impedem porém a separação de fases para a remoção da glicerina. Além disso, os cossolventes tem que ser removidos de forma dispendiosa do biodiesel e da glicerina.

Por essa razão, é tarefa da presente invenção preparar um método simplificado para a transesterificação de glicerídeos com alcoóis monovalentes, que produz uma reação mais rápida e mais completa.

Surpreendentemente, verificou-se que catalisadores multicomponentes, ou seja, misturas de diferentes catalisadores ou catalisadores convencionais com aditivos adequados, ou aceleram a reação de transesterificação e/ou melhoram a separação de fases.

Correspondentemente, um primeiro objeto da presente invenção é o uso de um sistema de catalisador que compreende um catalisador de transesterificação selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino, e pelo menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL, para a catálise de reações de transesterificação.

Em relação aos catalisadores de acordo com o estado da técnica, que contém apenas um componente, os catalisadores multicomponentes descritos apresentam a vantagem de ser acelerada a reação de transesterificação e/ou separação de fases da glicerina liberada e consequentemente ser obtido um processo mais rápido e mais completo e/ou um processo de recuperação simplificado de biodiesel. Especialmente a separação de fases mais rápida representa uma importante vantagem, pois assim a fabricação de biodiesel pode ser também racionalizada. Os sistemas de catalisador utilizados produzem uma separação de fases mais rápida e mais completa da glicerina liberada, pois a fase de glicerina que se forma apresenta uma densidade maior e/ou uma polaridade maior.

Neste caso, o sistema de catalisador é utilizado como um todo

durante a transesterificação, não sendo necessária uma adição posterior dispendiosa de aditivos.

O sistema de catalisador utilizado de acordo com a invenção apresenta pelo menos dois componentes, um catalisador de transesterificação e pelo menos um ativador.

O catalisador de transesterificação é responsável pela própria transesterificação e é selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino. Catalisadores de transesterificação preferidos são metanolato de sódio, metanolato de potássio, etanolato de sódio, etanolato de potássio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. São totalmente especialmente utilizados metanolato de sódio ou metanolato de potássio como catalisadores de transesterificação.

Normalmente, os catalisadores de transesterificação estão presentes em solução, especialmente trata-se de soluções alcoólicas, preferivelmente de soluções metanólicas ou etanólicas. Totalmente especialmente preferivelmente, o álcool utilizado corresponde ao alcanolato empregado. Portanto, é utilizado especialmente metanolato de sódio em metanol ou metanolato de potássio em metanol como catalisador de transesterificação.

Adicionalmente, o sistema de catalisador contém pelo menos um ativador diferente do catalisador de transesterificação. O ativador citado é selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL.

Por compostos salinos no sentido da presente invenção entende-se compostos, que apresentam um cátion ou um ânion. Especialmente, trata-se de cloro, bromo, flúor, acetato, formiato, fosfato, fosfato de hidrogênio, sulfato, sulfato de hidrogênio, nitrato, carbonato, carbonato de hidrogênio, cianida, cianato, tiocianato, borato, silicato, aluminato, alcanolato ou hexacianoferrato de sódio, de potássio, magnésio, cálcio, zinco ou ferro. O termo alcanolato compreende os metanolatos correspondentes, etanolatos, n-propanolatos, iso-propanolatos, terc-butanolatos ou terc-pentanolatos.

São preferivelmente utilizados metanolatos e etanolatos, total-

mente preferivelmente metanolatos.

Também podem ser utilizados titanatos, especialmente tetrametiltitanato $\text{Ti}(\text{OMe})_4$, tetraetiltitanato $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, ou tetraisopropiltitanato $\text{Ti}(\text{O-iso-Pr})_4$.

5 Além disso, são indicados compostos salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL. A densidade neste caso é determinada por métodos em geral conhecidos pelo versado na técnica, por exemplo, por meio do método de arêometro (por exemplo, norma DIN EN ISO 3675) ou do método picnômetro.

10 No caso dos referidos compostos, trata-se de compostos orgânicos, preferivelmente trata-se de etilenoglicol, dietilenoglicol, formamida, dimetilformamida, N-metilformamida, acetamida, dimetilacetamida, N-metilacetamida, N-etilacetamida, propanamida, N-metilpropanamida, N-etilpropanamida, N-metilpirrolidona e/ou dimetilsulfóxido, totalmente especialmente preferivelmente de dimetilformamida.

15 Dos referidos ativadores, são utilizados totalmente especialmente preferivelmente metanolato de potássio, formiato de potássio, fosfato de potássio ou dimetilformamida. Os ativadores referidos apresentam a vantagem de eles estarem disponíveis a baixo custo e nas concentrações utilizadas serem bastante solúveis na fase de glicerina que se forma.

20 É essencial para o sistema de catalisador que o catalisador de transesterificação e o ativador sejam diferentes entre si. Isso se refere especialmente à forma de concretização de acordo com a invenção tanto o catalisador de transesterificação como o ativador são um alcanolato de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso. Se for utilizado metalonato de sódio como catalisador de transesterificação então metalonato de potássio poderá ser utilizado como ativador. Em contrapartida, a utilização de metalonato de sódio como ativador é possível se o metalonato de potássio for utilizado como catalisador de transesterificação.

30 Sistemas de catalisador totalmente especialmente preferidos compreendem metalonato de sódio com metalonato de potássio, metalonato de sódio com formiato de potássio, metalonato de sódio com dimetilforma-

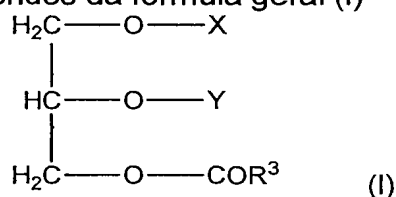
mida, metalonato de potássio com formiato de potássio assim como metalonato de potássio com dimetilformamida.

Os sistemas de catalisador referidos são indicados para a utilização com reações de transesterificação, sendo que a princípio não existem quaisquer restrições com relação ao tipo da reação de transesterificação. Como reação de transesterificação no sentido da presente invenção entende-se uma reação na qual um ester de eduto e um álcool são reagidos entre si na presença do sistema de catalisador de forma que o álcool reaja com o componente de ácido do éster de eduto formando um ester de produto correspondente, sendo que o componente de álcool do ester de eduto é liberado. Preferivelmente, o sistema de catalisador é utilizado para a fabricação de alquil ésteres de ácido graxo por transesterificação de mono-, di- ou triglicérides. Neste caso, mono-, di- ou triglicérides são convertidos nos alquilésteres de ácido graxo correspondentes e ao mesmo tempo obtida glicerina livre.

Correspondentemente, um outro objeto da presente invenção é um método para a fabricação de alquilésteres de ácido graxo, compreendendo a transesterificação de pelo menos um mono-, di- ou triglicérides na presença de pelo menos um álcool monovalente, caracterizado pelo fato de ser utilizado um sistema de catalisador que compreende um catalisador de transesterificação, selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou hidróxidos de metal alcalino, e pelo menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação, selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL para a catálise.

Os sistemas de catalisador utilizáveis foram já citados anteriormente.

Substâncias de partida para o método de acordo com a invenção são Mono-, Di- e Triglicérides da fórmula geral (I)



onde $X = \text{COR}^1$ ou H, $Y = \text{COR}^2$ ou H e R^1 , R^2 e R^3 , que podem ser iguais ou diferentes, significam grupos hidrocarboneto alifáticos com 3 a 23 átomos de carbono, sendo que esses grupos podem ser opcionalmente substituídos com um grupo OH ou quaisquer misturas de tais glicérides.

5 Portanto, nos glicérides de acordo com a fórmula (I) um ou dois ésteres de ácido graxo podem ser substituídos por hidrogênio. Os ésteres de ácido graxo $R^1\text{CO-}$, $R^2\text{CO-}$ e $R^3\text{CO-}$ derivam de ácidos graxos com 3 a 23 átomos de carbono na cadeia alquila. R^1 e R^2 ou R^1 , R^2 e R^3 podem ser iguais ou diferentes das fórmulas acima referidas, se se tratar de Di- ou Tri-
10 glicérides. Os radicais R^1 , R^2 e R^3 pertencem aos seguintes grupos:

a) radicais alquila, que podem ser ramificados, porém são preferivelmente de cadeia linear e apresentam 3 a 23, preferivelmente 7 a 23 átomos de carbono;

b) radicais hidrocarboneto alifáticos olefinicamente insaturados,
15 que podem ser ramificados, porém são preferivelmente de cadeia linear, e que possuem 3 a 23, preferivelmente 11 a 21 e especialmente 15 a 21 átomos de carbono e que contém 1 a 6, preferivelmente 1 a 3 ligações duplas, que podem ser conjugadas ou isoladas;

c) radicais mono-hidróxi substituídos do tipo a) e b), preferivelmente radicais olefina olefinicamente insaturados que possuem 1 a 3 ligações duplas, especialmente o radical do ácido ricinoleico.
20

Os radicais acila $R^1\text{CO-}$, $R^2\text{CO-}$ e $R^3\text{CO-}$ de tais glicérides, que são adequados como materiais de partida para o método da presente invenção derivam dos seguintes grupos de ácidos carboxílicos alifáticos (ácidos
25 graxos):

a) ácidos alcanoicos ou seus derivados alquil ramificados, especialmente metil ramificados que possuem 4 a 24 átomos de carbono, como por exemplo ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido perlargônico, ácido caprílico, ácido undecanoico, ácido
30 do láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido estearínico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behênico, ácido lignocerínico, ácido 2-metilbutírico, ácido

isobutírico, ácido isovalérico, ácido pivalico, ácido isocaproico, ácido 2-etilcaproico, os ácidos metilcaprílicos isoméricos de posição, ácidos metil-laurínicos e ácidos metilestearínicos, ácido 12-Hexilestearínico, ácido isoes-tearínico ou ácido 3,3-Dimetilestearínico.

5 b) ácidos alcenoicos, ácidos alcadiênicos, ácidos alcatriênicos, ácidos alcatetraênicos, ácidos alcapentaênicos e ácidos alca-hexaênicos assim como seus derivados alquilramificados, especialmente metilramifica-dos com 4 a 24 átomos de carbono, como por exemplo ácido crotônico, áci-
10 do isocrotônico, ácido caproleínico, ácido 3-Lauroleínico, ácido miristoleíni-co, ácido palmitoleínico, ácido oléico, ácido elaídico, ácido erúcico, ácido brassídico, ácido 2,4-decadienoico, ácido linoleico, 11, ácido 14-eicosadienoico, ácido eleoestearínico, ácido linoleico, ácido pseudoeleoes-tearinínico, ácido araquidônico, ácido 4,8,12,15,18,21-tetracosa-hexaenoico ou ácido trans-2-metil-2-butenicoico.

15 c₁) ácidos mono-hidróxialcanoicos com 4 a 24 átomos de car-bono, preferivelmente com 12 a 24 átomos de carbono, preferivelmente ramificados, como por exemplo ácido hidroxibutírico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaprônico, ácido 2-hidroxidodecanoico, ácido 2-hidroxitetradecanoico, ácido 15-hidropentadecanoico, ácido 16-hidrox-
20 i-hexadecanoico, ácido hidroxi-octadecanoico.

 c₂) além disso, ácidos mono-hidróxialcenoicos com 4 a 24, pre-ferivelmente com 12 a 22 e especialmente com 16 a 22 átomos de carbono (preferivelmente não ramificados) e com 1 a 6, preferivelmente com 1 a 3 e especialmente com uma ligação dupla etilênica, como por exemplo ácido
25 ricinoleico.

 Substâncias de partida preferidas para o método de acordo com a invenção são sobretudo as gorduras naturais, que representam misturas de sobretudo triglicerides e pequenas porcentagens de diglicérides e/ou monoglicérides, sendo que também esses glicérides na maioria das vezes
30 por sua vez representam misturas e contêm radicais de ácido graxo de diferentes tipos na área acima referida, especialmente aqueles com 8 e mais átomos de carbono. Por exemplo, são citadas gorduras vegetais, tais

como óleo de oliva, óleo de côco, óleo de semente de palma, óleo de babaçu, óleo de palma, óleo de semente de palma, óleo de amendoim, óleo de colza (óleo de linhaça), óleo de rícino, óleo de gergelim, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de cânhamo, óleo de onagra, óleo de abacate, óleo de algodão, óleo de germe de trigo, óleo de milho, óleo de semente de abóbora, óleo de tabaco, óleo de videira, óleo de jatrofa, óleo de alga, óleo de karanja (óleo da *Pongamia pinnata*), óleo de camelina (*camelina sativa*), manteiga de cacau ou também algas de plantas, também gorduras animais tais como sebo, gordura de porco, gordura de galinha, gordura de osso, sebo de carneiro, sebo de japão, óleo de baleia e outros óleos de peixe assim como óleo de fígado de bacalhau. Também podem ser utilizados Tri-, Di- e Monoglicérides uniformes seja estes isolados de gorduras naturais ou obtidos por via sintética. Neste caso, podemos citar a título de exemplo: Tributirina, Tri-capronina, Tricaprilina, Tricaprinina, Trilaurina, Trimiristina, Tripalmitina, Triestearina, Trioleina, Trielaidina, Trilinoliina, Trilinolenina, Monopalmitina, Monoestearina, Monooleina, Monocaprinina, Monolaurina, Monomiristina ou glicérides mistas, como por exemplo palmitodiestearina, Diestearo-oleina, Dipalmito-oleina ou Miristopalmito estearina.

Entende-se por alcoóis monovalentes no sentido da presente invenção alcoóis com apenas um grupo OH. Exemplos de alcoóis monovalentes são Metanol, Etanol, n-Propanol, iso-Propanol e n-Butanol, iso-Butanol, sec-Butanol ou terc-Butanol, assim como alcoóis ramificados ou de cadeia longa, opcionalmente alcoóis ramificados, como por exemplo Amilálcool, terc-Amilálcool, n-Hexanol e/ou 2-Etilhexanol. São preferivelmente utilizados metanol e etanol. Os alcoóis citados podem ser individualmente utilizados ou em misturas no método de acordo com a invenção.

As concentrações do catalisador de transesterificação é de 0,001 – 20 % em peso, preferivelmente 0,01 – 5 % em peso e especialmente preferivelmente 0,1 – 2 % em peso, com relação à quantidade utilizada de Mono-, Di- ou Triglicéride.

A quantidade utilizada de ativador é de 0,01 – 30 % em peso, preferivelmente 0,1 – 20 % em peso e totalmente especialmente preferivel-

mente 1 – 15 % em peso, com relação à quantidade utilizada de catalisador de transesterificação.

O método de acordo com a invenção pode ser realizado de acordo com todos os tipos conhecidos pelo versado na técnica. No caso da
5 realização do método de acordo com a invenção a mistura de reação é preferivelmente agitada. O mistura vigorosa preferida da mistura de reação também pode ser obtida por outros métodos conhecidos pelo versado na técnica.

O tempo de reação é selecionado preferivelmente na faixa de 1
10 a 120 minutos. Neste caso, são obtidos graus de conversão de pelo menos 98 %, preferivelmente de pelo menos 99 %. O grau de conversão da reação refere-se à porcentagem de glicérides ainda presente após o término ou interrupção da reação (= soma de Tri-, Di- e Monoglicérides) com relação ao teor inicial desses componentes no óleo utilizado ou gordura. O grau de
15 conversão pode ser determinado de modo simples por cromatografia a gás e ser calculado a partir dos teores do alquiléster, dividido pela soma dos teores de alquiléster mais glicérides. Os alquilésteres de ácido graxo que podem ser obtidos de acordo com o método de acordo com a invenção podem ser empregados como biodiesel. Conforme especificação na norma DIN EN
20 14214 o Biodiesel pode conter no máximo 0,2 % de triglicérides conforme método de teste da norma EN 14105. No caso de métodos de transesterificação convencionais, que porém utilizam quantidades equimolares de NaOH, porém não utilizam outros ativadores, são obtidos graus de transesterificação da ordem de grandeza > 99,8 %, somente após tempo prolonga-
25 do. Não é desejado um aumento da concentração de NaOH- para aumentar a velocidade de reação no caso desse método de transesterificação convencional, já que o NaOH tende a saponificar Mono-, Di- ou Triglicérides ou os alquilésteres correspondentes, e formar os sabões correspondentes, que por um lado produzem perdas de produto e também apresentam ação
30 amulsificante. Uma separação de fases após conclusão da reação para a separação da fase de alquiléster e fase de glicerina é desse modo dificultada ou até impedida. Um processo de recuperação do produto será de difi-

cil execução.

O método, de acordo com a invenção, pode ser realizado por bateladas ou continuamente (por exemplo, em um reator tubular, vasos agitadores, cascatas de vasos agitadores ou outros métodos conhecidos pelo versado na técnica).

Preferivelmente, no caso do método de acordo com a invenção é ajustada uma razão molar (álcool monovalente : Mono-, Di-, Triglicéride) na faixa de 3 : 1 a 20 : 1. Uma razão de 4:1 a 8:1 é neste caso totalmente especialmente preferida.

O sistema de catalisador é utilizado preferivelmente como solução no álcool monovalente empregado, sendo que o catalisador de transesterificação propriamente dito é completamente dissolvido, enquanto o ativador poder estar presente na forma dissolvida completa ou apenas parcial.

A transesterificação é realizada em uma faixa de temperatura de 0 - 200 °C, preferivelmente em 10 – 100 °C e especialmente preferivelmente em 20 – 80 °C.

Neste caso, a transesterificação é realizada em uma faixa de pressão de 10 a 10000 kPa (0,1 – 100 bar), preferivelmente em 50 a 5000 kPa (0,5 – 50 bar) e totalmente preferivelmente em 100 a 500 kPa (1 – 5 bar).

O sistema de catalisador é misturado com o mono-, di- e triglicéride e opcionalmente adicionalmente ao álcool monovalente, sendo que o álcool monovalente é consumido e liberada glicerina. É fundamental que todo o sistema de catalisador, ou seja, o catalisador de transesterificação e o ativador, esteja presente como mistura para iniciar a reação de transesterificação. O catalisador de conversão utilizado e o ativador se distribuem em grande parte na fase difícil de glicerina que se forma.

A mistura de reação pode ser recuperada de modo diferente. Após a transesterificação ter sido realizada até o grau de conversão desejado, preferivelmente até 98 % ou acima disso, em geral se formam uma fase de alquiléster de ácido graxo, e uma fase de glicerina, que pode ser facilmente separada pelo versado na técnica através de conhecidas etapas de

processo, como por exemplo decantação. Através do sistema de catalisador de acordo com a invenção a separação das fases é acelerada o que facilita muito o processo de recuperação e aumenta o rendimento tempo/espço.

Um outro objeto da invenção é o uso do alquiléster de ácido graxo que pode ser obtido pelo método como componente do biodiesel (por exemplo, conforme especificação na norma DIN EN 14214).

Também é possível, sem outras concretizações, partir do fato de um versado na técnica poder utilizar a descrição acima no escopo mais abrangente possível. As formas de concretização preferidas e exemplos devem, por essa razão, ser entendidos meramente como uma divulgação descritiva, porém de forma alguma limitativa.

A seguir, a presente invenção é mais detalhadamente esclarecida com base em exemplos. Formas de concretização alternativas da presente invenção podem ser obtidas de modo análogo.

15 **Exemplos:**

Exemplo 1 ou 1b (não de acordo com a invenção):

500 g de óleo de algas (ca. 0,57 mol), 58 g de metanol (1,81 mol) e 7 g de uma solução metanólica a 30% de metanolato de sódio (0,04 mol de catalisador de transesterificação) são aquecidos em 60 °C e misturados e agitados por uma hora.

Em seguida, mistura é colocada em um funil de decantação e o tempo medido até ocorrer uma fase de glicerina inferior mais clara. No teste descrito isso durou 8,15 min ou 8,54 min.

Exemplo 2 – 20 (de acordo com a invenção):

500 g de óleo de algas (ca. 0,57 mol), 58 g de metanol (1,81 mol) e 7 g de uma solução metanólica a 30% de metanolato de sódio (0,04 mol de catalisador de transesterificação), que contém diferentes ativadores, é aquecida e agitada por uma hora.

Em seguida a mistura é colocada em um funil de decantação e o tempo medido, até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara.

Os resultados constam na tabela 1.

Exemplo	Ativador	concentração [%]	Tempo p/ separação de fases [min,seg]
1	-		8,45
1b	-		8,15
2	Cloreto de potássio (KCl)	15	4,30
3	Cloreto de potássio (KCl)	30	5,00
4	Metanolato de potássio(KOMe)	11	5,00
5	Metanolato de potássio(KOMe)	17	4,00
6	Etanolato de potássio(KOEt)	12	6,00
7	t-butanolato de potássio (KOt-Bu)	12	5,00
8	Nitrato de potássio	12	5,30
9	Carbonato de potássio (K_2CO_3)	12	6,30
10	Cloreto de rubídeo (RbCl)	12	6,00
11	Acetato de potássio (KO-Ac)	12	6,30
12	Formiato de potássio (KO_2CH)	12	4,30
13	$K_3[Fe(CN)_6]$	12	3,30
14	$K_4[Fe(CN)_6]$	12	5,30
15	Cloreto de cézio (CsCl)	12	4,30
15	Fosfato de potássio (K_3PO_4)	12	4,30
16	Tiocianato de potássio (KSCN)	12	5,00
17	Etilenoglicol	12	4,00
18	Dimetilformamida	12	3,30
19	Propionamida	12	4,00
20	Glicerina	30	4,10

Tabela 1

Exemplo 21 (não de acordo com a invenção):

500 g de óleo de colza (ca. 0,57 mol), 58 g de metanol (1,81

mol) e 8,5 g de uma solução metanólica a 32% de metanolato de potássio(0,04 mol de catalisador de transesterificação) são aquecidos a 60 °C, misturados e agitados por uma hora.

Em seguida, a mistura é colocada em funil de decantação e o tempo medido, até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara. No teste descrito isso durou 8 min.

Exemplo 22 – 24 (de acordo com a invenção):

500 g de óleo de colza (ca. 0,57 mol), 58 g de metanol (1,81 mol) e 8,5 g de uma solução metanólica a 32% de metanolato de potássio(0,04 mol de catalisador de transesterificação), que contém diferentes ativadores, são aquecidos a 60 °C, misturados e agitados por uma hora.

Em seguida, a mistura é colocada em um funil de decantação e o tempo medido até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara.

Os resultados podem ser consultados na tabela 2.

Exemplo	Ativador	concentração[%]	Tempo p/ separação de fases [min,seg]
21	-		8,00
22	Cloreto de rubídio (RbCl)	11	3,30
23	Cloreto de potássio (KCl)	11	4,00
24	Etilenoglicol	11	4,00

Tabela 2

Exemplo 25 (não de acordo com a invenção):

300 g de óleo de colza (ca. 0,34 mol), 35 g de metanol (1,09 mol), que contém 0,94 g (0,02 mol) NaOH, são aquecidos a 60 °C, misturados e agitados por uma hora.

Em seguida, a mistura é colocada em funil de decantação e o tempo medido, até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara. No teste descrito isso durou 18 min.

Exemplo 26 (de acordo com a invenção):

300 g de óleo de colza (ca. 0,34 mol), 35 g de metanol (1,09 mol), que contém 0,94 g (0,02 mol) NaOH e 0,6 g de uma solução metanólica de metanolato de potássio a 32%, são aquecidos a 60 °C, misturados e

agitados por uma hora.

Em seguida, a mistura é colocada em funil de decantação e o tempo medido, até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara. No teste descrito isso durou 16 min.

5 Exemplo 27 (não de acordo com a invenção):

300 g de óleo de colza (ca. 0,34 mol), 35 g de metanol (1,09 mol), que contém 1,50 g (0,02 mol) NaOH, são aquecidos a 60 °C, misturados e agitados por uma hora.

10 Em seguida, a mistura é colocada em funil de decantação e o tempo medido, até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara. No teste descrito isso durou 21 min.

Exemplo 28 (de acordo com a invenção):

15 300 g de óleo de colza (ca. 0,34 mol), 35 g de metanol (1,09 mol), que contém 1,50 g (0,02 mol) KOH e 0,6 g de cloreto de rubídio como ativador, são aquecidos a 60 °C, misturados e agitados por uma hora.

Em seguida, a mistura é colocada em funil de decantação e o tempo medido, até ocorrer uma fase de glicerina inferior clara. No teste descrito isso durou 19 min.

20 Em todos os exemplos, deve-se observar uma clara diminuição do tempo até a separação de fases, quando é empregado um sistema de catalisador de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um sistema de catalisador compreendendo um catalisador de transesterificação, selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino, e pelo
5 menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação, selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL, caracterizado pelo fato de que é para a catálise de reações de transesterificação.
2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato
10 de o catalisador de transesterificação ser metanolato de sódio, metalonato de potássio, etalonato de sódio, etalonato de potássio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.
3. Uso, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de como compostos salinos serem utilizados cloro, bromo, flúor, acetato, formiato, fosfato, fosfato de hidrogênio, sulfato, sulfato de hidrogênio, ni-
15 trato, carbonato, carbonato de hidrogênio, cianida, cianato, tiocianato, borato, silicato, aluminato, alcanolato ou ferrato de hexaciano de sódio, potássio, magnésio, cálcio, zinco ou ferro.
4. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que como titanato serem utilizados tetrametiltitanato, tetraetiltitanato ou tetraisopropiltitanato.
20
5. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de como compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL serem utilizados etilenoglicol, dietilenoglicol,
25 formamida, dimetilformamida, n-metilformamida, acetamida, dimetilacetamida, n-metilacetamida, n-etilacetamida, propanamida, n-metilpropanamida, n-etilpropanamida, n-metilpirrolidona e/ou dimetilsulfóxido.
6. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de o sistema de catalisador ser utilizado para a fabricação de alquilésteres de ácido graxo mediante transesterificação de
30 mono-, di- ou triglicérides.
7. Método para a fabricação de alquilésteres de ácido graxo,

- compreendendo a transesterificação de pelo menos um mono-, di- ou trigliceride na presença de pelo menos um álcool monovalente, caracterizado pelo fato de ser utilizado um sistema de catalisador compreendendo um catalisador de transesterificação, selecionado do grupo dos alcanolatos de
- 5 metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino, e pelo menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação, selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL para a catálise.
- 10 8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o catalisador de transesterificação ser metanolato de sódio, metanolato de potássio, etanolato de sódio, etanolato de potássio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.
9. Método, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado
- 15 pelo fato de a concentração do catalisador de transesterificação ser 0,001 – 20 % em peso, com relação à quantidade utilizada de mono-, di- ou triglicéride.
10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de a concentração do ativador ser 0,01 – 25 % em
- 20 peso, com relação à quantidade de catalisador de transesterificação.
11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, caracterizado pelo fato de a transesterificação ser realizada em uma faixa de temperatura de 0 a 200 °C.
12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a
- 25 11, caracterizado pelo fato de a transesterificação ser realizada em uma faixa de pressão de 10 a 10000 kPa (0,1 -100 bar).
13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 12, caracterizado pelo fato de como álcool monovalente ser utilizado metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol ou
- 30 terc-butanol, amilálcool, terc-amilálcool, n-hexanol e/ou 2-etilhexanol.
14. Uso dos alquilésteres de ácido graxo fabricados de acordo com o método como definido em qualquer uma das reivindicações 7 a 13,

caracterizado pelo fato de que é como componente de biodiesel.

15. Invenção, caracterizada por quaisquer de suas concretizações ou categorias de reivindicação englobadas pela matéria inicialmente revelada no pedido de patente ou em seus exemplos aqui apresentados.

RESUMO

Patente de Invenção: **"SISTEMAS DE CATALISADOR PARA A FABRICAÇÃO DE BIODIESEL"**.

A presente invenção refere-se ao uso de um sistema de catalisador compreendendo um catalisador de transesterificação, selecionado do grupo dos alcanolatos de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso ou dos hidróxidos de metal alcalino, e pelo menos de um ativador diferente do catalisador de transesterificação, selecionado do grupo compreendendo compostos salinos, titanatos ou compostos não salinos com uma densidade de pelo menos 0,9 g/mL, para a catálise de reações de transesterificação.