

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

(21) **PI 0713194-1 A2**

(22) Data de Depósito: 20/07/2007
(43) Data da Publicação: 21/08/2012
(RPI 2172)



(51) *Int.Cl.:*
C11C 3/00
C10L 1/02

(54) **Título:** MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO DE ÁCIDO GORDUROSO POR TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM ÓLEO OU GORDURA E UM ÁLCOOL.

(30) **Prioridade Unionista:** 20/07/2007 EP 06117908.1

(73) **Titular(es):** VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH ONDERZOEK (VITO)

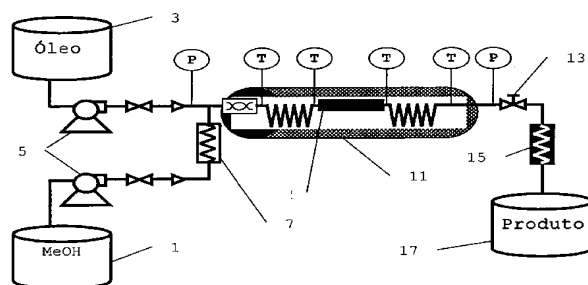
(72) **Inventor(es):** KATHY ELST, LUC GINNEKEN VAN, Louis Willems, Walter Adriansens

(74) **Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007057528 de 20/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/012275de 31/01/2008

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO DE ÁCIDO GORDUROSO POR TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM ÓLEO OU GORDURA E UM ÁLCOOL. A presente invenção refere-se a um método para a produção de um éster alquílico de ácido gorduroso por transesterificação de uma gordura ou óleo e um álcool, em que a reação é catalisada por um catalisador heterogêneo imobilizado num reator tubular, onde a temperatura está entre 260°C e 420°C, a pressão é superior a 5 bar e uma mistura da referida gordura ou óleo e o referido álcool é conduzida num fluxo contínuo através do referido reator tubular num fluxo contínuo através do referido reator tubular. O catalisador é, de um modo preferido, um óxido de um metal ou um carbonato de um metal compreendendo um metal alcalino-terroso. A reação ocorre com tempos de residência e tempos de contato reduzidos em comparação com a técnica anterior.



"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO DE ÁCIDO GORDUROSO POR TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM ÓLEO OU GORDURA E UM ÁLCOOL".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de ésteres alquílicos de ácidos gordurosos através de uma transesterificação do triglicerídeo contido numa gordura e óleo fazendo com que a gordura e o óleo e um álcool reajam entre si. A presente invenção
10 divulga que a transesterificação é realizada num reator tubular contendo um catalisador imobilizado através do qual as matérias-primas são feitas passar para reagir entre si.

Estado da Técnica

15 Devido à crescente procura de energia a nível mundial e à limitada disponibilidade dos combustíveis fósseis, muita investigação se tem direcionado para o desenvolvimento e melhoria de combustíveis renováveis alternativos. Líquidos orgânicos de baixo peso molecular podem ser
20 produzidos a partir de biomassa e podem ser utilizados, ou são propostos, como combustíveis para veículos. O conceito da utilização de um óleo vegetal como combustível é tão velho como o próprio motor de combustão. Rudolf Diesel desenvolveu o motor diesel com a
25 intenção de utilizar uma variedade de combustíveis, incluindo óleo vegetal e mesmo óleo de amendoim usado como combustível, para fazer a demonstração do seu motor na Feira Mundial de Paris de 1900 (Demirbas, 2002).
Existem várias vias para utilizar óleos vegetais - quer
30 virgens quer resíduos - como combustível alternativo. A mais promissora acredita-se que seja a transesterificação. O éster metílico do óleo vegetal, conhecido como "biodiesel", é muito semelhante ao combustível diesel convencional e pode ser utilizado em
35 qualquer motor diesel convencional sem qualquer modificação. A transesterificação, catalisada por bases ou catalisada por ácidos, dos triglicerídeos num óleo

vegetal, com um álcool simples, tal como o metanol, para formar glicerol e os ésteres metílicos de ácidos gordurosos (FAME), tem sido o método preferido desde há muito tempo (Swab *et al.*, 1987). Contudo, é necessário um

5 tempo relativamente longo quando se utiliza um catalisador ácido (1-45 h) ou básico (1-8 h) para formar os ésteres (Saka e Kusdiana, 2001). Adicionalmente, para a transesterificação catalisada por bases, os triglicerídeos e o álcool devem ser

10 substancialmente anidros porque a água provoca uma alteração da reação parcial para a saponificação que produz sabão. Este sabão consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, assim como provoca um aumento da viscosidade e da dificuldade de se conseguir a separação

15 do glicerol (Fukuda *et al.*, 2001). São também conhecidos ácidos gordurosos livres (que estão presentes em óleos e gorduras em bruto comercialmente disponíveis) por reagirem com o catalisador alcalino no processo convencional e por formarem produtos saponificados

20 durante as reacções de transesterificação para a produção do combustível biodiesel. Isto torna o processamento a jusante (*i. e.*, a remoção e a separação do catalisador e dos produtos saponificados do glicerol e dos ésteres metílicos de ácidos gordurosos) bastante complexo e torna

25 a produção do biodiesel bastante onerosa. Para ultrapassar os problemas associados ao processo convencional, catalisado com ácido ou catalisado com base, várias fontes sugerem a utilização de álcoois supercríticos sem a utilização de um catalisador como

30 meio de reação alternativo. Um fluido é supercrítico se a substância está acima da sua temperatura crítica e pressão crítica. Por exemplo, a Patente Europeia EP 0985654B1 refere-se a um método para produzir ésteres de ácidos gordurosos a partir de óleo e gordura e um álcool

35 realizando uma reação sob condições tais que, pelo menos, uma das gorduras e óleos e o álcool esteja num estado supercrítico na ausência de catalisador. Os ésteres de

ácidos gordurosos preparados são úteis como combustíveis, tal como combustíveis dieseis, óleos base de lubrificação ou aditivos de combustíveis. Saka e Kusdiana (2001) investigaram a transesterificação de óleo de colza em metanol supercrítico num processo de um passo, sem utilizar qualquer catalisador. Foram realizadas experiências num vaso de reação do tipo descontínuo pré-aquecido a 350°C e 400°C, com uma pressão de 45-65 MPa e com uma razão molar de metanol para óleo de colza de 42:1. O requerente demonstrou que, com uma temperatura de pré-aquecimento de 350°C (a uma pressão de 45 MPa), 240 s de tratamento supercrítico do metanol é suficiente para converter o óleo de colza em ésteres metílicos (>95%) e que os ésteres metílicos preparados eram basicamente os mesmos que os obtidos através do método convencional com um catalisador básico. Adicionalmente, devido à natureza não catalítica do processo do metanol supercrítico, verificou-se que o processamento a jusante dos produtos, após a reação de transesterificação, era muito mais simples em comparação com o método convencional (catalisado com bases) em que todo o catalisador e os produtos saponificados têm que ser removidos para se obter biodiesel e glicerol.

As variáveis mais importantes que afetam o éster de ácido gorduroso originado durante a reação de transesterificação em álcool supercrítico, são a razão molar de álcool para óleo (vegetal), tempo de residência, pressão da reação e temperatura da reação. Particularmente, a temperatura da reação parece ser uma variável crítica. Demirbas (2002, 2003) verificou que o aumento da temperatura de reação até temperaturas supercríticas tinha uma influência favorável na conversão do éster de ácido gorduroso num sistema descontínuo, que está de acordo com os resultados de Kusdiana e Saka (2001). Uma vez que o metanol supercrítico tem uma natureza hidrofóbica e uma menor constante dielétrica, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo

metanol supercrítico para formar uma mistura óleo/metanol de fase única. Este fenómeno é capaz de promover a reação de transesterificação do óleo de colza. A modelação cinética mostrou, na verdade (Kusdiana e Saka, 2001; 5 Weyten et al., 2001, 2002), que a velocidade da reação (em metanol) foi ativada pela temperatura. Assumiu-se que a reação global prosseguia como uma reação de primeira ordem em função da concentração dos triglicerídeos e da temperatura da reação. A temperaturas abaixo da 10 temperatura crítica do metanol ($T_c=239,4^{\circ}\text{C}$), a reação é limitada pela baixa solubilidade do álcool nos triglicerídeos. A temperaturas elevadas, estas limitações de transferência de massa são ultrapassadas por causa da maior solubilidade e 15 difusividade do fluido supercrítico. A constante da velocidade da reação aumentou cerca de duas ordens de grandeza. A temperaturas acima de $\sim 300^{\circ}\text{C}$ a cinética de reação pura torna a "tomar as rédeas" e pode ser assumido que o sistema é de fase única para as razões de 20 metanol:óleo que são utilizadas. Isto mostra a extrema importância da eficiência da transferência de calor para a mistura de reação óleo/álcool durante a reação de transesterificação, de modo a que esta mistura de reação atinja um estado homogéneo (supercrítico) de forma a 25 conseguirem-se taxas de conversão aceitáveis num tempo de reação curto.

O documento EP 1126011 descreve um método em que é utilizado um catalisador básico sólido na produção de ésteres de ácidos gordurosos, a temperaturas excedendo 30 260°C e em condições em que, pelo menos, o óleo ou a gordura ou o álcool está num estado supercrítico. Na prática, quando se produz biodiesel, o álcool utilizado é metanol. A temperatura crítica para o metanol é de cerca de 240°C , enquanto que a pressão crítica é de cerca de 35 $80,9$ bar. Os óleos e as gorduras possuem pontos críticos superiores e, deste modo, a pressão mínima divulgada neste pedido de patente é de $80,9$ bar.

O documento US 5908946 divulga um método para a produção de ésteres ácidos de óleos vegetais ou animais e monoálcoois na presença de um catalisador à base de Zn. A reação é realizada a uma temperatura entre 170°C e 250°C e a uma pressão inferior a 100 bar.

Referências

- Cao, W., Han, H. e Zhang, J. Fuel, 84 (2005) 347.
- Demirbas, A. Energy Convers. Manage., 43 (2002) 2349.
- 10 • Demirbas, A. Energy Convers. Manage., 44 (2003) 2093.
- EP 0985654B1. Method for preparing fatty acids esters. Sumitomo Chemical Company, (2004).
- EP 1298192B1. Method and apparatus for preparing
- 15 fatty acids esters. Sumitomo Chemical Company, (2005).
- EP 1061120A1. Process for preparing alkyl esters of fatty acids from fats and oils. Lonford Development Limited (2000).
- Fukuda, H., Kondo, A. e Noda, H. J. Biosci.
- 20 Bioeng., 92 (2001) 405.
- Kusdiana, D. e Saka, S. Fuel, 80 (2001) 693.
- Saka, S. e Kusdiana, S. Fuel, 80 (2001) 225.
- Swab, A.W., Bagby, M.O. e Freedman, B. Fuel, 66 (1987) 1372.
- 25 • Weyten, H., Willems, L., Adriansens, W., Van Ginneken, L. e Devoldere, K. Proc. ESF "Workshop Supercritical Fluids as Active Media: Fundamentals and Applications", Valladolid, 20-22 Setembro 2001, 177.
- Weyten, H. Willems, L., Adriansens, W. e Van
- 30 Ginneken, L. Proc. 8th Meeting "Supercritical Fluids", Bordéus, 14-17 Abril 2002, 139.

Objetivos da Invenção

Embora o estado da técnica mostre que a produção de biodiesel supercrítico tem tempos de reação de apenas 4 a

35 5 minutos, para tornar o processamento contínuo possível, é ainda necessário uma temperatura de reação elevada (350°C), alta pressão (pelo menos 80,9 bar) e um grande

excesso de MeOH (42:1 moles de MeOH/moles de óleo) para se conseguirem conversões elevadas. É um objetivo desta invenção melhorar a economia do processo, reduzindo a temperatura e a pressão da reação e o excesso de MeOH, ao mesmo tempo que se mantêm rápidas velocidades de reação e um processamento a jusante simplificado.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um método para a produção de um éster alquílico de ácido gorduroso por transesterificação de uma gordura ou um óleo e um álcool, em que a reação é catalisada por um catalisador (heterogêneo) imobilizado num reator tubular, a temperatura está entre 260°C e 420°C, a pressão é superior a 5 bar e uma mistura da referida gordura ou óleo e o referido álcool é conduzida num fluxo contínuo através do referido reator tubular.

De um modo preferido, o álcool é o metanol.

De um modo preferido, o catalisador compreende, (ou consiste de) um óxido de um metal. De um modo mais preferido, o óxido de metal compreende um metal alcalino-terroso. Be, Ca, Mg, Sr, Ba e Ra são metais alcalino-terrosos. De um modo ainda mais preferido, o óxido de metal compreende Mg. Alternativamente, o óxido de metal pode compreender Ca.

De um modo preferido, no método da invenção, o catalisador compreende (ou consiste de) MgO.

De um modo preferido, o catalisador compreende (ou consiste de) um carbonato de um metal. De um modo mais preferido, o carbonato de metal compreende um metal alcalino-terroso. O metal alcalino terroso é, de um modo preferido, Ca.

De um modo preferido, o catalisador compreende, (ou consiste de), CaCO_3 .

O catalisador pode ser, também, um sal de um metal. O catalisador pode ser, também, um zeólito.

Com vantagem, o catalisador é selecionado do grupo constituído por CaCO_3 , MgO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 , CaO e CaOH.

O catalisador é, de um modo preferido, imobilizado num leito fixo, como um pó, como pelotas, como um revestimento ou numa estrutura porosa com uma grande área específica. O catalisador pode ser revestido num portador.

De um modo preferido, o tempo de residência da mistura no reator tubular está dentro da faixa entre 1 minuto e 100 minutos. De um modo mais preferido, o tempo de residência da mistura no reator tubular está na faixa entre 1 minuto e 50 minutos.

De um modo preferido, o tempo de residência da mistura no reator tubular está na faixa entre 1 minuto e 45 minutos. De um modo mais preferido, o tempo de residência da mistura no reator tubular está na faixa entre 5 minutos e 25 minutos.

De um modo preferido, o tempo de residência da mistura no reator tubular está na faixa entre 5 minutos e 15 minutos.

De um modo preferido, o tempo de contato da referida mistura com o referido catalisador é inferior a 40 minutos e superior ou igual a 1 minuto.

De um modo preferido, o tempo de contato da referida mistura com o referido catalisador é inferior a 20 minutos e superior ou igual a 1 minuto.

De um modo preferido, o tempo de contato da referida mistura com o referido catalisador está na faixa entre 2 minutos e 8 minutos, de um modo mais preferido na faixa entre 2 minutos e 6 minutos.

Numa forma de realização particular da presente invenção, a pressão é inferior a 80,9 bar, isto é, subcrítica para o metanol.

Numa forma de realização alternativa da presente invenção, a pressão está entre 5 e 400 bar, de um modo preferido, entre 5 e 150 bar e, de um modo mais preferido, entre 40 e 80 bar.

Numa forma de realização preferida da invenção, a pressão está na faixa entre 40 bar e 150 bar.

Num método da presente invenção, a razão entre o álcool e a gordura ou óleo é, de um modo preferido, inferior a 30 mole/mole. Com vantagem, esta razão pode ser diminuída ainda mais para menos do que 20, ou menos do que 10 mole/mole.

A gordura ou óleo podem, e. g. ser selecionados de gordura ou óleo, refinados ou não refinados e de resíduos de gordura ou de óleo, refinados ou não refinados.

Breve Descrição do Desenho

A Figura 1 representa o processo de acordo com a presente invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

O objetivo da invenção é conseguido por processamento do óleo com MeOH num reator tubular contínuo contendo um catalisador imobilizado. O catalisador imobilizado pode ser um óxido de metal mas não está limitado a isso.

Para além do metanol (MeOH), podem ser utilizados também outros álcoois no método da invenção.

Um catalisador heterogêneo refere-se a um catalisador que constitui uma fase separada (em comparação com os reagentes).

Os materiais de catalisador da invenção podem ser misturados entre si e/ou com outros catalisadores para utilização no método da invenção.

A mistura de gordura ou óleo e álcool é aplicada a um reator a um caudal pré-determinado. A referida mistura reside no reator durante um período de tempo referido como tempo de residência.

Exemplos:

Efeito do catalisador heterogêneo

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator continha o catalisador heterogêneo imobilizado. Uma forma de realizar a imobilização é encerrar fisicamente o catalisador com filtros. Com certeza que outras técnicas de imobilização podem ser, também, aplicadas. A montagem do processo é como se segue: óleo e álcool são retirados dos respectivos reservatórios 3 e 1 utilizando bombas 5

de alta pressão e levados até à pressão desejada. O álcool é pré-aquecido no aquecedor 7. Embora não representado, o óleo pode ser também pré-aquecido. As correntes misturadas são feitas passar através de um reator 9 tubular contendo o catalisador imobilizado. O reator 9 tubular está contido num forno 11 ou banho de óleo. Após a reação, a pressão é aliviada numa válvula 13 de redução de pressão, o produto é arrefecido 15 e armazenado 17.

10 Óleo de colza e metanol pré-aquecido foram comprimidos até 150 bar e bombeados para o reator tubular. Uma mistura correta de ambos os reagentes foi assegurada na configuração. As correntes misturadas foram aquecidas até 300°C num forno ou banho de óleo e colocadas em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após o contato, a corrente resultante foi arrefecida, despressurizada e recolhida.

Embora a maior parte das experiências seja realizada a uma pressão de 150 bar, o processo não está limitado a esta e pode ser também realizado com uma pressão inferior ou superior. A temperatura da reação pode ser também aumentada para acelerar os tempos de reação ou pode ser diminuída, se necessário para o processo. A maior parte das experiências aqui descritas foram realizadas com óleo de colza, mas podem ser também utilizados no processo outros tipos de óleos e gorduras, resíduos de óleos ou óleo não refinado, como demonstrado abaixo. O óleo pode conter água. A Tabela 1 mostra os resultados destas experiências.

30 O reator tubular utilizado para as experiências compreende 3 seções: na entrada uma parte tubular sem catalisador, um leito fixo que pode conter o catalisador (heterogêneo) imobilizado e no final novamente uma parte tubular sem catalisador.

35 Exemplo comparativo 1. (C.1)

Foi feito um primeiro exemplo comparativo num reator tubular sem leito fixo. O volume total do reator tubular

era de 20 mL. O metanol e o óleo foram adicionados a um caudal que assegure um tempo de residência de 10 minutos e uma razão de metanol-para-óleo de 0,46 g/g correspondendo a um excesso de metanol de 13 mole/mole.

5 Exemplo comparativo 2. (C.2)

Foi feito um teste semelhante, mas com um tempo de residência de 20 minutos.

Exemplo comparativo 3. (C.3)

10 O exemplo comparativo 3 foi feito no mesmo reator que os exemplos comparativos 1 e 2. Os caudais de metanol e óleo foram ajustados para se obter um tempo de residência de 20 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,7 correspondendo a um excesso de metanol de 20.

Exemplo comparativo 4. (C.4)

15 Este exemplo comparativo foi feito num reator tubular contendo o leito fixo vazio. O volume em vazio total do reator era de 33 mL. O metanol e o óleo foram adicionados com um caudal que assegure um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g
20 correspondendo a um excesso de metanol de 17 mole/mole.

Exemplo da invenção 1 (I.1)

O leito fixo foi cheio com CaCO_3 . O volume em vazio do reator era de 25 mL. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 10 minutos e uma
25 razão de metanol-para-óleo de 0,6 g/g.

Exemplo da invenção 2 (I.2)

O leito fixo foi cheio com CaCO_3 . O volume em vazio do reator era de 25 mL. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 5 minutos e uma razão
30 de metanol-para-óleo de 0,6 g/g.

Exemplo da invenção 3 (I.3)

O leito fixo foi cheio com MgO . O volume total em vazio do reator era de 25 mL. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 10 minutos e uma
35 razão de metanol-para-óleo de 0,6 g/g.

Exemplo da invenção 4 (I.4)

O leito fixo foi cheio com MgO . O volume total do reator

era de 25 mL. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 5 minutos e uma razão de metanol-para-óleo de 0,6 g/g.

Exemplo da invenção 5 (I.5)

- 5 O leito fixo foi cheio com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O volume total do reator era de 25 mL. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g.
- O teor de biodiesel foi medido através de uma análise por GC.

Tabela 1

	C.1	C.2	C.3	C.4	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5
Conf.	1	1	1	2	3	3	3	3	3
Catalisador	-	-	-	-	A	A	B	B	C
Temperatura	300 °C								
Pressão	150 bar								
Excesso de MeOH (g/g)	0,46	0,46	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tempo de residência (min)	10	20	20	15	10	5	10	5	15
Conversão (%)	29	60	56	39	96	77	96	82	82

Os tipos de configuração (conf.) são:

1. Tubular.
2. Tubular + leito fixo vazio.
- 15 3. Catalisador imobilizado em leito fixo.

Os catalisadores são:

- A. CaCO_3
 - B. MgO
 - C. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 20 A tabela lista a taxa de conversão, que corresponde à quantidade de biodiesel no produto da reação destilado após separação da fracção de glicerol.
- A tabela demonstra, claramente, maiores taxas de conversão para a invenção, embora sejam utilizados
- 25 menores tempos de reação (tempos de residência).

Necessidade de pressão/temperatura

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator continha o catalisador heterogêneo imobilizado e tinha um

valor de vazio de 15 mL. A imobilização foi realizada utilizando pelotas de MgO prensados com um diâmetro de 2 cm e uma espessura de 1 cm. Óleo de colza e metanol pré-aquecido foram comprimidos até à pressão requerida e bombeados no reator tubular. Uma mistura correta de ambos os reagentes foi assegurada no ajuste do processo. As correntes misturadas foram aquecidas até à temperatura requerida num forno ou banho de óleo e colocadas em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após contato, a corrente resultante foi arrefecida, despressurizada e recolhida.

Para mostrar que é necessária uma mistura aquecida e pressurizada, são mostrados os exemplos seguintes e sumarizados na Tabela 2. A tabela mostra também claramente que o processo pode ser operado a uma pressão de 80,9 bar (pressão supercrítica do metanol).

Exemplo comparativo 5. (C.5)

O metanol e o óleo foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 240°C e a pressão foi de 5 bar.

Exemplo de invenção 6. (I.6)

O metanol e o óleo foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 300°C e a pressão foi de 5 bar.

Exemplo da invenção 7. (I.7), 8 (I.8) e 9 (I.9)

O metanol e o óleo foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 300°C e a pressão foi respectivamente de 40, 60 e 75 bar (subcrítica).

Exemplo da invenção 10. (I.10)

O metanol e o óleo foram adicionados ao reator tubular e

os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 300°C e a pressão foi de 150 bar.

5 Exemplo da invenção 11. (I.11)

O metanol e o óleo foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 10 minutos e uma razão de metanol para óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 240°C e a
10 pressão foi de 150 bar.

Exemplo da invenção 12. (I.12)

O metanol e o óleo foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 10 minutos e uma razão de metanol para óleo
15 de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 280°C e a pressão foi de 150 bar.

Tabela 2

	C.5	I.6	I.7	I.8	I.9	I.10	I.11	I.12
Configuração	Catalisador imobilizado em leito fixo							
Catalisador	Pelotas de MgO							
Temperatura	5	5	40	60	75	150	150	150
Pressão	240	300	300	300	300	300	240	280
Excesso de MeOH (g/g)	0,6							
Tempo de residência (min)	15	15	15	15	15	15	10	10
Conversão (%)	0,5	59	96	98	96	98	38	80

Aplicação a óleos residuais/óleos não refinados

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator
20 continha o catalisador heterogêneo imobilizado e tinha um valor de vazio de 15 mL. A imobilização foi realizada utilizando pelotas de MgO prensados com um diâmetro de 2 cm e uma espessura de 1 cm. O óleo e metanol pré-aquecido foram comprimidos até 150 bar e bombeados no reator
25 tubular. Uma mistura correta de ambos os reagentes foi assegurada no ajuste do processo. As correntes misturadas foram aquecidas até 300°C num forno ou num banho de óleo e colocadas em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após contato, a corrente resultante foi

arrefecida, despressurizada e recolhida.

Para mostrar que o processo é também aplicável a correntes de resíduos e a óleo não refinado, são mostrados os exemplos seguintes. Os resultados das experiências são mostrados na Tabela 3.

Exemplo da invenção 13 (I.13)

O metanol e o óleo de colza foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol-para-óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 300 °C e a pressão foi de 150 bar.

Exemplo da invenção 14 (I.14)

O metanol e o óleo de colza não refinado foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol-para-óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 300°C e a pressão foi de 150 bar.

Exemplo da invenção 15 (I.15)

O metanol e o óleo de fritura usado foram adicionados ao reator tubular e os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 15 minutos e uma razão de metanol-para-óleo de 0,6 g/g. A temperatura de processo foi de 300°C e a pressão foi de 150 bar.

Tabela 3

	I.13	I.14	I.15
Óleo	Óleo de colza refinado	Óleo de colza não refinado	Óleo de fritura usado
Catalisador	Pelotas de MgO		
Pressão (bar)	150		
Temperatura (°C)	300		
Excesso de MeOH (g/g)	0,6		
Tempo de residência (min)	15		
Conversão (%)	98	95	92

Processabilidade a longo prazo

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator continha o catalisador heterogêneo imobilizado e tinha um

valor total de vazio de 15 mL. A imobilização foi realizada utilizando pelotas de MgO prensados com um diâmetro de 2 cm e uma espessura de 1 cm. O óleo e metanol pré-aquecido foram comprimidos até 150 bar e bombeados no reator tubular. Uma mistura correta de ambos os reagentes foi assegurada no ajuste do processo. As correntes misturadas foram aquecidas até 300 °C num forno ou num banho de óleo e colocadas em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após contato, a corrente resultante foi arrefecida, despressurizada e recolhida.

Para mostrar que o processo é estável, o processo foi operado com óleo de colza refinado durante 8 horas a diferentes concentrações. No final de cada dia a conversão foi determinada com as condições de referência de 310°C, 150 bar e um tempo de residência de 15 minutos. O excesso de MeOH foi de 0,6 g/g. O catalisador foi MgO em pelotas.

Os resultados são mostrados na Tabela 4. No Dia 2, foram realizadas duas conversões com as condições de referência.

Tabela 4

Nome	Conversão (éster metílico) (%)
Dia 1	100
Dia 2-1	103
Dia 2-2	99
Dia 3	95
Dia 4	100

Razão leito fixo/volume do reator vazio

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator compreende 3 seções: na entrada, uma parte tubular sem catalisador, um leito fixo contendo o catalisador heterogêneo imobilizado e, no final, novamente uma parte tubular sem catalisador. A imobilização foi realizada utilizando pelotas de MgO prensados, com um diâmetro de 2 cm e uma espessura de 1 cm. O óleo e metanol pré-aquecido foram comprimidos até 150 bar e bombeados no reator tubular. Uma mistura correta de ambos os reagentes foi

assegurada no ajuste do processo. As correntes misturadas foram aquecidas até 300°C num forno ou num banho de óleo e colocadas em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após contato, a corrente resultante foi

5 arrefecida, despressurizada e recolhida. Para mostrar que o processo também trabalha com um leito fixo pequeno, o processo foi operado com diferentes configurações do reator. O volume do leito fixo foi variado no que respeita à parte tubular remanescente do

10 reator. A razão entre os volumes do leito fixo e o remanescente do reator foi variada entre 29% e 150%. Neste caso, o volume do leito fixo foi expresso como o volume em vazio, isto é, o volume do leito fixo sem a presença do catalisador. Os resultados são mostrados na

15 Tabela 5.

Tabela 5

Nome	Inv 16	Inv 17	Inv 18
Razão de leito fixo/reator remanescente (%)	150	59	29
Pressão (bar)	150		
Temperatura (°C)	300		
Excesso de MeOH (g/g)	0,6		
Tempo de residência (min)	10		
Conversão (éster metílico) (%)	101	100	101

Razão elevada de óleo para metanol

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator continha o catalisador heterogêneo imobilizado e tinha um

20 valor de vazio de 15 mL. A imobilização foi realizada utilizando pelotas de MgO prensados com um diâmetro de 2 cm e uma espessura de 1 cm. O óleo de colza e o metanol pré-aquecido foram comprimidos até à pressão requerida e bombeados no reator tubular. Uma mistura correta de ambos

25 os reagentes foi assegurada no ajuste do processo. As correntes misturadas foram aquecidas até à temperatura requerida num forno ou num banho de óleo e colocadas em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após

30 contato, a corrente resultante foi arrefecida, despressurizada e recolhida.

Para mostrar que o processo também trabalha com um

pequeno excesso de metanol, são mostrados vários exemplos:

Tabela 6

	I.19	I.20	I.21
Catalisador	Pelotas de MgO		
Pressão (bar)	150		
Temperatura (°C)	310		
Excesso de MeOH (g/g)	0,6	0,4	0,25
Excesso de MeOH (mole/mole)	17	11	7
Tempo de residência (min)	15		
Conversão (%)	98	98	97

Influência do tempo de contato

5 O tempo de contato é definido como (ver o documento US 5908946) a razão do volume do catalisador no reator em relação ao caudal volumétrico do álcool e do óleo ou gordura (os reagentes) aplicado no reator. A razão tem a unidade de tempo e pode ser considerada como uma
10 indicação do tempo em que os reagentes estão em contato com o catalisador.

A relação entre o tempo de residência e o tempo de contato pode ser obtida quando se considera que o tempo de residência se refere à razão do volume em vazio
15 (livre) do reator em relação ao caudal volumétrico do álcool e do óleo ou gordura do reator. O volume em vazio do reator refere-se ao volume do reator sem o catalisador que vai ser carregado menos o volume ocupado pelo catalisador.

20 Por conseguinte, a razão do tempo de contato em relação ao tempo de residência é igual à razão do volume do catalisador em relação ao volume em vazio do reator. O tempo de contato é tipicamente mais pequeno do que o tempo de residência, dado que o volume em vazio do reator
25 é, tipicamente, maior do que o volume do catalisador.

O caudal volumétrico dos reagentes pode ser calculado a partir de um caudal mássico com base em condições atmosféricas.

30 Nos exemplos da invenção I.6 a I.15 e I.19 a I.21, a razão entre o volume do catalisador e o volume em vazio do reator é de $6,1 \text{ mL}/15 \text{ mL} = 0,4$. Por conseguinte, os

tempos de contato nos exemplos I.6 a I.15 são iguais ao tempo de residência multiplicado por 0,4. Nos exemplos I.6 a I.10, I.13 a I.15 e I.19 a I.21, o tempo de contato é de 6 minutos. Nos exemplos I.11 e I.12, o tempo de
5 contato é de 4 minutos.

O processo da invenção funciona com tempos de contato curtos. Esta é uma significativa vantagem econômica para o processo, porque permite maiores taxas de produção e utiliza menos catalisador com uma instalação fixa.

10 Exemplo comparativo 6 (C.6)

Na patente US 5908946, é descrito um processo que utiliza um catalisador heterogêneo com base em ZnO e Al_2O_3 . Este processo permite a produção contínua de biodiesel. Contudo, são necessários tempos de contato bastante
15 longos. São necessários, pelo menos, tempos de contato de mais de 40 min para se conseguir uma eficiência de conversão de mais de 90%. Para tempos de contato mais pequenos, isto é, 20 min., apenas é conseguida uma eficiência de conversão máxima de 85%. É dado um exemplo
20 que é obtido com condições de processo semelhantes às dos exemplos descritos na patente US 5908946.

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O reator compreendia 15 g de catalisador de MgO - malha 4 fundido. O volume de catalisador foi de 4,2 mL. O volume em vazio
25 do reator foi de 16,9 mL. Os caudais foram ajustados para se ter um tempo de residência de 68 minutos, correspondendo a um tempo de contato de 17 min. As condições de processo, tais como temperatura, pressão e a razão de óleo/metanol foram utilizadas de modo muito
30 semelhante às condições descritas na patente acima (ver tabela 4 do documento US 5908946). As condições de processo do presente exemplo são como se segue: pressão de 50 bar, uma temperatura de 240°C e um excesso de MeOH de 0,6 g/g, que corresponde a uma razão óleo/álcool de
35 1,4. Foi conseguida uma eficiência de conversão de 98%.

Exemplo da invenção 22 (I.22)

O presente exemplo serve para provar que o processo da

invenção funciona a pequenos tempos de contato, sem magnésio significativo na corrente de produto.

O biodiesel foi produzido num reator tubular. O óleo e o metanol foram alimentados ao reator tubular. O reator
5 continha 15 g de catalisador de MgO - malha 4 fundido. O volume de catalisador foi de 4,2 mL. O volume em vazio do reator foi de 16,9 mL. Os caudais foram ajustados para se ter um tempo de residência de 16 minutos, correspondendo a um tempo de contato de 4 min. A reação foi realizada a
10 320°C e 150 bar e um excesso de MeOH de 0,6 g/g. A eficiência de conversão foi de 99%+/-3%. Na corrente de produto não destilado, o Mg não pode ser detectado, o que se refere a menos do 5 ppm de Mg.

15 Exemplo da invenção 23 (I.23)

Foi produzido biodiesel num reator tubular. O reator continha 81,4 g de MgO sinterizado de malha 30. O volume de catalisador foi de 23 mL. O volume em vazio do reator foi de 210 mL. Os caudais de óleo e de metanol foram
20 ajustados para terem um tempo de residência de 20 minutos, correspondendo a um tempo de contato de 2 minutos. A reação foi realizada a 330°C e 150 bar e um excesso de MeOH de 0,61 g/g. A eficiência de conversão foi de 98%+/-4%.

25 Exemplo da invenção 24 (I.24)

Foi produzido biodiesel num reator tubular contendo 58,6 g de MgO sinterizado de 3-5 mm. O volume de catalisador foi de 16,5 mL. O volume em vazio do reator foi de 216 mL. Os caudais de óleo e de metanol foram ajustados para
30 terem um tempo de residência de 28 minutos, correspondendo a um tempo de contato de 2 minutos. A reação foi realizada a 340°C e 150 bar. O excesso de MeOH foi 0,6 g/g. A eficiência de conversão foi de 95% +/- 4%.

Exemplo da invenção 25 (I.25)

35 Foi produzido biodiesel alimentando óleo e metanol a um reator tubular contendo 58,9 g de MgO sinterizado de 0,5-1 mm. O volume de catalisador foi de 16,5 mL. O volume em

vazio do reator foi de 18.2 mL. Os caudais de óleo e de metanol foram ajustados para terem um tempo de residência de 18 minutos, correspondendo a um tempo de contato de 16 minutos. A reação foi realizada a 310°C e 150 bar. O
5 excesso de MeOH foi 0,6 g/g. A eficiência de conversão foi de 100% +/- 3%.

Outros catalisadores contendo MgO

Exemplo da invenção 26 (I.26)

Foi produzido biodiesel num reator tubular. O reator
10 continha um catalisador de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (99% de pureza) e tinha um volume em vazio de 15 mL. O reator foi carregado com 10 g de bloco ("lumps") sinterizado de 1-3 mm. O catalisador tem um volume de 2,8 mL. O volume em vazio do reator era de 18,3 mL. O óleo e o metanol pré-
15 aquecido foram comprimidos até 150 bar e bombeados no reator tubular. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 18 minutos e um excesso de MeOH de 0,6 g/g. Foi assegurada uma mistura correta de ambos os reagentes no ajuste do processo. As
20 correntes misturadas foram aquecidas até 340°C num forno ou num banho de óleo e colocados em contato com o catalisador heterogêneo imobilizado. Após contato, a corrente resultante foi arrefecida, despressurizada e recolhida.

25 O tempo de contato atingiu 2,8 minutos. A conversão foi de 98% +/- 3%.

Exemplo da invenção 27 (I.27)

O leito fixo foi cheio com Al_2MgO_4 fundido com uma dimensão de partícula 1-3 mm. O catalisador pesava 9,3 g
30 e tinha um volume de 2,6 mL. O volume em vazio do reator era de 18,5 mL. Os caudais foram ajustados para se conseguir um tempo de residência de 19 minutos e um excesso de MeOH de 0,6 g/g. O tempo de contato atingiu 2,6 minutos. A reação foi realizada a 150 bar e 320°C. A
35 eficiência de conversão atingiu 97% +/- 3%.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de um éster alquílico de ácido gorduroso por transesterificação de um óleo ou gordura e um álcool, caracterizado pelo fato de:
 - 5 - a reação ser catalisada por um catalisador heterogêneo imobilizado num reator tubular, em que o catalisador compreende um óxido de um metal compreendendo um metal alcalino-terroso;
 - a temperatura estar entre 260°C e 420°C;
 - 10 - a pressão ser superior a 5 bar; e
 - uma mistura da referida gordura ou óleo e o referido álcool ser conduzida num fluxo contínuo através do referido reator tubular.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
15 pelo fato de o óxido de metal compreender Mg.
3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender MgO.
4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado
20 pelo fato de o catalisador consistir em MgO.
5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o tempo de residência da referida mistura no reator tubular ser dentro da faixa entre 1 minuto e 100 minutos, de um modo
25 preferido na faixa entre 1 minuto e 50 minutos.
6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de o tempo de residência da referida mistura no reator tubular ser dentro da faixa entre 1 minuto e 45 minutos.
- 30 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de o tempo de residência da referida mistura no reator tubular ser dentro da faixa entre 1 minuto e 15 minutos.
8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações
35 de 1 a 7, caracterizado pelo fato de o tempo de contato da referida mistura com o referido catalisador ser inferior a 40 minutos e igual ou superior a 1 minuto.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, em que caracterizado pelo fato de o tempo de contato da referida mistura com o referido catalisador ser inferior a 20 minutos e igual ou superior a 1 minuto.
- 5 10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de o tempo de contato da referida mistura com o referido catalisador ser na faixa entre 2 minutos e 8 minutos.
- 10 11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de o álcool ser metanol.
12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de o catalisador ser imobilizado num leito fixo, como pelotas, como um
- 15 revestimento ou numa estrutura porosa.
13. Método, de acordo com a qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de a pressão ser inferior a 80,9 bar.
14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações
- 20 1 a 12, caracterizado pelo fato de a pressão estar entre 5 e 400 bar, de um modo preferido entre 5 e 150 bar, de um modo mais preferido entre 40 e 80 bar.
15. Método, de acordo qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de a razão de álcool
- 25 versus gordura ou óleo ser inferior a 30 mole/mole.
16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de a gordura ou óleo ser selecionada de gordura ou óleo, refinados ou não refinados, e resíduo de gordura ou de óleo refinados ou
- 30 não refinados.

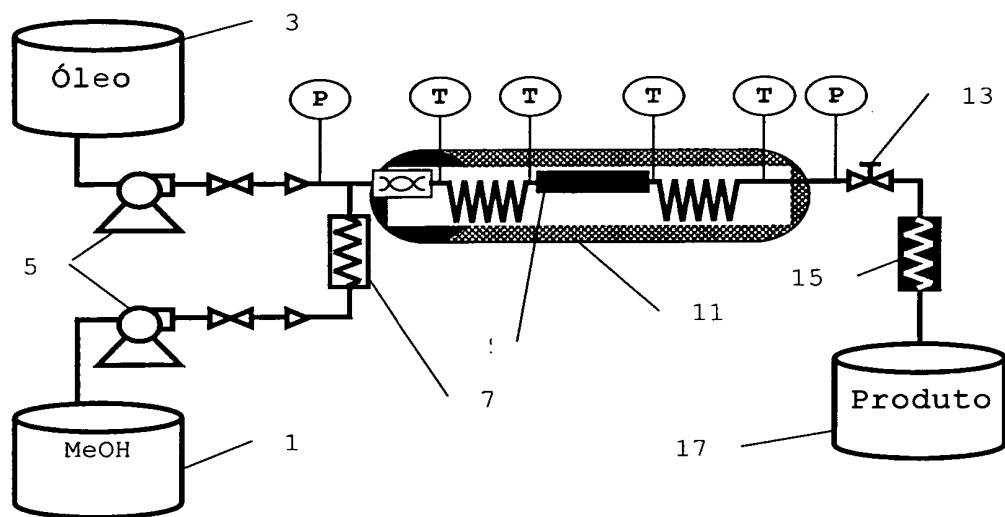


FIG.1

RESUMO

"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO DE ÁCIDO GORDUROSO POR TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM ÓLEO OU GORDURA E UM ÁLCOOL".

- 5 A presente invenção refere-se a um método para a produção de um éster alquílico de ácido gorduroso por transesterificação de uma gordura ou óleo e um álcool, em que a reação é catalisada por um catalisador heterogêneo imobilizado num reator tubular, onde a temperatura está
- 10 entre 260°C e 420°C, a pressão é superior a 5 bar e uma mistura da referida gordura ou óleo e o referido álcool é conduzida num fluxo contínuo através do referido reator tubular num fluxo contínuo através do referido reator tubular. O catalisador é, de um modo preferido, um óxido
- 15 de um metal ou um carbonato de um metal compreendendo um metal alcalino-terroso. A reação ocorre com tempos de residência e tempos de contato reduzidos em comparação com a técnica anterior.