



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

(11) PI 0617283-0 B1

(22) Data do Depósito: 03/10/2006

(45) Data de Concessão: 10/02/2016
(RPI 2353)



(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE HIDROCARBONETO

(51) Int.Cl.: C10L 1/02; C11C 3/10; B01J 27/26

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2005 IN 2722/DEL/2005

(73) Titular(es): COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH

(72) Inventor(es): DARBHA SRINIVAS, RAJENDRA SRIVASTAVA, PAUL RATNASAMY

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE HIDROCARBONETO
CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a preparação de combustíveis de hidrocarboneto. Mais particularmente, ela se refere a um processo eficiente para
5 produzir combustível de hidrocarboneto, o qual compreende contatar glicerídeos de ácido graxo com alcoóis na presença de um catalisador de cianeto de metal duplo, sólido.

O catalisador de cianeto de metal duplo, sólido usado
10 na presente invenção é descrito e revelado em nosso pedido de patente indiano copendente n°2723/DEL/2005.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

Nos últimos anos, houve um interesse renovado em alternativas aos combustíveis baseados em petróleo. Os
15 combustíveis alternativos devem ser tecnicamente aceitáveis, economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis e facilmente disponíveis. A necessidade desses combustíveis surge principalmente do ponto de vista da preservação ambiental mundial e da preocupação a cerca de
20 fornecimentos a longo prazo de combustíveis baseados em hidrocarbonetos convencionais. Entre as diferentes fontes possíveis, combustíveis de diesel derivados de triglicerídeos (óleo vegetal/gordura animal) apresentam uma alternativa promissora. Embora triglicerídeos possam fazer
25 funcionar motores a base de combustível diesel suas viscosidades e pobres propriedades de fluxo a frio têm levado a investigação de vários derivados. Ésteres de metila de ácido graxo derivados de triglicerídeos e metal conhecidos como biodiesel, têm recebido maior atenção.
30 Óleos vegetais estão amplamente disponíveis de uma

variedade de fontes. Diferente dos combustíveis baseados em hidrocarboneto, o teor de enxofre de óleos vegetais é quase zero e então o dano ambiental causado pelo ácido sulfúrico é reduzido.

5 As principais vantagens de usar biodiesel são sua capacidade de ser renovado, melhor qualidade de emissão de gás de escape, sua biodegradabilidade e fornecendo aquele todo carbono orgânico presente é fotossintético em origem, ele não contribui para um aumento no nível de CO₂ na
10 atmosfera e conseqüentemente para o efeito estufa. Vários processos para transesterificação de triglicerídeos têm sido desenvolvidos: (1) transesterificação catalisada por base de glicerídeos com álcool (catalisadores - alcóxidos de metal alcalino e hidróxidos assim como carbonatos de
15 sódio e potássio), (2) esterificação catalisada por ácido direta com álcool (catalisadores - ácidos de Bronsted, preferivelmente ácido sulfônico e ácido sulfúrico), e (3) conversão de óleo em ácidos graxos e então em ésteres de alquila com catalisadores ácidos. Entretanto, a rota de
20 formação (isto é, reação catalisada por base) é a mais econômica e na verdade, está em prática em vários países para produção de biodiesel (J. Braz. Chem. Soc. Vol. 9, nº1, Ano 1998, página 199-210; J. Am. Oil. Chem. Soc. Vol. 77, nº12, Ano 2000, páginas 1263 a 1266; Fuel Vol. 77, nº
25 12, ano 1998, páginas 1389 a 1391; Bioresource Tech. Vol. 92, Ano 2004, páginas 55 a 64; Bioresource Tech. Vol. 92, Ano 2004, página 297 a 305; Renewable Sustainable Energy Ver. Vol. 9, Ano 2005, páginas 363 a 378). Alcoxidos de metal alcalino (como CH₃ONa para a metanólise) são os
30 catalisadores mais ativos, já que eles fornecem rendimentos

muito altos (>98%) de ésteres de alquila de ácido graxo em tempos curtos de reação (30 min) mesmo que eles sejam aplicados em baixas concentrações molares (0,5% em mol) (J. Food Composition and Analysis Ano 2000, vol. 13, páginas 337 a 343). Entretanto, eles requerem óleo de alta qualidade e ausência de água, o que os torna inapropriados para processos industriais típicos (J. Braz. Chem. Soc. Vol. 9, nº1, Ano 1998, páginas 199 a 210). Hidróxidos de metal alcalino (NaOH e KOH) são mais baratos que alcóxidos de metal, mas requerem aumento da concentração de catalisador (1 a 2% em mol). NaOH é mais superior ao KOH já que este e outros hidróxidos de metal alcalinos produzem mais produtos saponificados do que o biodiesel.

Recentemente, transesterificação enzimática usando lipase tem se tornado mais atraente para produção de biodiesel, já que o glicerol produzido como um subproduto pode facilmente ser recuperado e a purificação de ésteres de ácido graxo é relativamente simples para realizar. Entretanto, a principal dificuldade de comercializar esse sistema é o custo de produção da lipase. (J. Mol. Catal. B: Enzymatic Vol. 17, Ano 2002, páginas 133 a 142).

Uso de lipases imobilizadas na síntese de ésteres de metila de ácido graxo de óleos de girassol e soja foi relatado por Soumanou e Bronscheuer e Watanable et al., (Enzy. Microbiol. Tech. Vol. 33, Ano 2003, página 97; J. Mol. Catal. B: Enzymatic Vol. 17, Ano 2002, páginas 151 a 155). Eles revelaram que a enzima imobilizada é ativa por pelo menos 120 h durante cinco operações em batelada sem significativa perda de atividade. Entre as várias lipases investigadas a enzima de *Pseudomonas fluorescens* (Amano AK)

exibiu a conversão mais alta do óleo. Khare e Nakajima (Food Chem. Vol. 68, Ano 2000, páginas 153 a 157) também relataram o uso de enzima lipase imobilizada.

Custo é o principal fator que diminui a
5 comercialização de biocombustíveis. Substituição do catalisador homogêneo por um catalisador sólido elimina os custos de processamento associados com os catalisadores homogêneos. Leclercq et al. (J. Am. Oil. Chem. Soc. Vol. 78, Ano 2001, página 1161) estudou a transesterificação de
10 óleo de colza na presença de NaX trocado por Cs e catalisadores de hidrotalcita comercial (KW2200). Em uma relação alta de óleo para metanol de 275 e tempo de reação de 22 h em refluxo de metanol, NaX trocado por Cs forneceu uma conversão de 70% enquanto que 34% de conversão foi
15 obtida sobre hidrotalcita. Catalisadores ETS-4 e ETS-10 forneceram conversões de 85,7% e 52,7%, respectivamente a 220°C e tempo de reação de 1,5 h (patente U.S n° 5.508.457). Suppes et al (J. Am. Oil. Chem. Soc. Vol. 78, Ano 2001, página 139) obteve uma conversão de 78% a 240°C e
20 > 95% a 160°C usando pedra de carbonato de cálcio como catalisador. Ultimamente, Suppes et al relatou o uso de zeólito X trocado por Na, K e Cs, ETS-10, NaX ocluídos com NaOx e azida de sódio na transesterificação de óleo de soja com metanol (Appl. Catal. A: Gen. Vol. 257, Ano 2004,
25 página 213). Futura et al (Catal. Commun. Vol. 5, Ano 2004, páginas 721 a 723) descreve produção de biodiesel de óleo de soja e metanol a 200 a 300°C usando catalisadores superácidos sólidos de estanho sulfatado e óxidos de zircônio com conversões de óleo além de 90%. Uso de
30 complexos de estanho imobilizados em líquidos iônicos para

alcoólise de óleo vegetal foi relatado por Abreu et al (J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. 227, Ano 2005, páginas 263 a 267; J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. 209, Ano 2004, páginas 29 a 33). Kim et al relatou o uso de catalisadores de base heterogênea (Na/NaOH/Al₂O₃) para a metanólise de óleos vegetais.

Patente U.S n° 5.713.965 descreve a produção de biodiesel, lubrificantes e combustível e aditivos lubrificantes pela transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta na presença de um solvente orgânico tais como um alcano, areno, solvente clorado, ou éter de petróleo usando catalisador de lipase derivado de *Mucor miehei* ou *Candida Antarctica*. Patentes n°s WO 00/05327, WO 02/28811 A1, WO 2004/048311 A1, WO 2005/021697 A1 e WO 2005/016560 A1 e patentes U.S 5.578.090; 6.855.838; 6.822.105; 6.768.015; 6.712.867; 6.642.399; 6.399.800; 6.398.707; 6.015.440, também nos ensinam a produção de ésteres de alquila de ácido graxo usando ou catalisadores de lipase ou catalisadores de íon de metal. Patente n° WO 2004/085583 A1 descreve transesterificação de gorduras com metanol e etanol na presença de um catalisador ácido sólido tendo propriedades ácidas ultrafortes em um tempo curto em cerca de pressão comum.

Produção de diesel de óleo de soja ou óleo de côco puro não é econômica, então é desejável usar cargas de alimentação alternativas mais baratas tal como gordura animal ou óleo cozido usado ou óleo de sementes de plantas selvagens tais como jojoba e jatrofa. Gordura animal e óleo usado contêm altas quantidades de teor de ácidos graxos livres (FFA). O FFA saponifica com o catalisador de

transesterificação baseado em álcali conduzindo a um baixo rendimento, dificuldades na separação dos produtos, e aumento no custo da produção. Naqueles casos um processo de duas etapas segundo o qual na primeira etapa um catalisador
5 ácido esterifica os ácidos graxos livres em ésteres de metila e na segunda etapa um catalisador básico transesterifica os triglicerídeos é geralmente empregado na preparação do biodiesel. Um catalisador sólido eficiente, o qual pode fazer isso em uma única etapa é altamente
10 desejável.

A presente invenção lida com um processo, o qual elimina a maioria das desvantagens ditas acima. Ela lida com a produção de combustíveis hidrocarbonetos (óleo diesel) o qual compreende reação de óleos vegetais ou
15 gorduras com alcoóis C1-C5 em condições moderadas usando um novo e sólido catalisador de cianeto de metal duplo reutilizável. Um dos metais do catalisador de cianeto de metal duplo é Zn^{+2} enquanto o outro é um íon de metal de transição preferivelmente Fe. Co-existência de Zn e Fé no
20 sítio ativo ligando através de ligações de ciano torna eficiente para transformar cargas de alimentação contendo ácidos graxos em uma única etapa em ésteres de alquila de ácido graxo. O catalisador poderia ser separado facilmente pela centrifugação ou por simples filtração e reutilizado.
25 Mais importante, o catalisador é altamente eficiente e somente uma pequena quantidade (~1% em peso de óleo) é necessária para executar a reação. O processo é átomo eficiente e as condições de reação como temperatura e pressão são somente moderadas. Diferente dos catalisadores
30 de base convencionais o catalisador da presente invenção é

mais eficiente mesmo na presença de impureza da água em óleo. Então, não existem limitações sobre a qualidade do óleo que poderia ser usado com os catalisadores da presente invenção.

5 OBJETIVOS DA INVENÇÃO

O principal objetivo da presente invenção é fornecer um catalisador heterogêneo, reutilizável, eficiente e um processo para a preparação de combustíveis hidrocarbonetos em altos rendimentos.

10 Outro objeto é fornecer um processo de uma etapa para a produção de combustíveis de hidrocarboneto de óleos usado ou gorduras contendo quantidade significativa de ácidos graxos.

Já outro objeto da presente invenção é produzir
15 combustíveis pela transesterificação de óleo vegetal ou gordura com um álcool C1-C5 em condições moderadas e tempos de reação mais curtos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

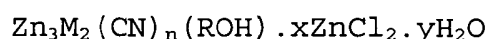
Conseqüentemente, a presente invenção fornece um
20 processo para a preparação de combustível de hidrocarboneto, o qual compreende contatar glicerídeos de ácido graxo com um álcool na presença de um catalisador de cianeto de metal duplo, sólido, em uma temperatura na faixa de 150 a 200°C, por um período de 2 a 6 horas, resfriar
25 dita mistura de reação acima para uma temperatura na faixa de 20 a 35°C, filtrar a dita mistura de reação acima para separar o catalisador, seguida pela remoção do álcool não reagido do filtrado resultante pela destilação a vácuo para obter o combustível de hidrocarboneto desejado.

30 Em uma modalidade da presente invenção a relação molar

de glicerídeo de ácido graxo para álcool usado está na faixa de 1:6 a 1:12.

Já em outra modalidade a concentração de catalisador de cianeto de metal duplo, sólido usado é 1 a 2% em peso de glicerídeo de ácido graxo.

Já em outra modalidade, o catalisador de cianeto de metal duplo, sólido usado tem a fórmula molecular:



Segundo o qual R é uma butila terciária, M é um íon de metal de transição, x varia de 0 a 0,5, y varia de 3 a 5 e n é 10 ou 12.

Já em outra modalidade o íon de metal de transição é Fé ou Co.

Já em outra modalidade o combustível de hidrocarboneto obtido é composto de ésteres de metila de ácido graxo.

Já em outra modalidade o combustível de hidrocarboneto é óleo diesel.

Já em outra modalidade a fonte de glicerídeo de ácido graxo é óleo vegetal ou gordura animal.

Já em outra modalidade o óleo vegetal usado é selecionado do grupo que consiste de óleo de côco, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de mostarda, óleo de oliva, óleo de semente de algodão, óleo de colza, óleo de margarina, óleo de jojoba, óleo de jatrofa e suas misturas.

Ainda em outra modalidade o álcool usado é selecionado do grupo que consiste em metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol e misturas dos mesmos.

Já em outra modalidade o catalisador do complexo de cianeto de metal duplo sólido usado é facilmente separável da mistura de reação e é reutilizável em vários

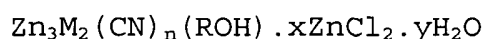
experimentos de reciclagem sem significante perda em atividade.

Já em outra modalidade a conversão em % em mol de óleo ou gordura para combustível de hidrocarboneto obtido está na faixa de 90 a 95% em mol baseado no rendimento de glicerol isolado e a seletividade do combustível é maior do que 95%.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Nas investigações que conduzem a presente invenção, revelou-se que os catalisadores de cianeto de metal duplo são altamente eficientes e poderiam ser facilmente separados dos produtos para posterior reutilização. Os catalisadores da técnica anterior, ácido mineral, bases alcalinas e lipases necessitam gastos adicionais para separação do catalisador. Um sistema de catalisador facilmente separável, por exemplo, o catalisador da presente invenção é benéfico e conduz a um processo econômico e ambientalmente amigável. Então, os catalisadores sólidos da presente invenção não são somente eficientes, mas evitam o processo tedioso de recuperação do catalisador característica dos processos da técnica anterior. O sistema de catalisador atual é eficiente sem usar qualquer solvente adicional.

O catalisador de cianeto de metal duplo, sólido tem a fórmula molecular:



segundo o qual R é uma butila terciária, M é um íon de metal de transição, x varia de 0 a 0,5, y varia de 3 a 5 e n é 10 ou 12.

O catalisador tem as características físicoquímicas

listadas na tabela 1.

TABELA 1: Características físicoquímicas do catalisador de cianeto de metal duplo (Fe-Zn)

Características texturais	
Área de superfície total (S_{BET})	38,4 m ² /g
Área de superfície externa (S_{extn})	24,1 m ² /g
Área microporo	14,3 m ² /g
Diâmetro médio do poro	3,9 nm
Volume total do poro	0,037 cm ³ /g
Análise elementar	
Teor de C em %	23,3
Teor de H em %	2,24
Teor de N em %	17,3
Morfologia (SEM)	Partículas em forma esférica
Características espectrais Posições da banda FT-IR (em cm ⁻¹)	2096 (V(C≡N)), 1230 (V(C-O)), 500 (v(Fe-C))
Bandas visíveis em UV por reflectância difusa	405, 330, 278, 236 e 208

O catalisador da presente invenção é preparado conforme descrito no exemplo 1 reagindo uma solução de ZnCl₂ aquosa, uma solução de K₄Fe(CN)₆ aquosa e um copolímero em tri-bloco polietilenoglicol em bloco-polipropileno em bloco-polietilenoglicol (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀; peso molecular de cerca de 5800) dissolvidas em terc-butanol em condições ambientes (25 a 40°C) e ativado a 170 a 200°C.

Ainda em outra modalidade, a concentração de dito

catalisador na mistura de reação é 1 a 2% em peso de óleo.

É uma característica do processo da presente invenção que ela elimina a saponificação. É outra característica do processo da presente invenção que o catalisador é um sólido e a reação ocorre em uma condição heterogênea, o combustível como produto é um líquido e o catalisador sólido pode ser facilmente separado dos produtos pela centrifugação/filtração para posterior reutilização. Já em outra característica, a reação é conduzida sem usar qualquer solvente.

A presente invenção é ilustrada aqui abaixo com exemplo, os quais são ilustrativos somente e não devem ser interpretados para limitar o escopo da presente invenção em qualquer maneira.

15 **EXEMPLO 1**

Esse exemplo ilustra a preparação do catalisador de cianeto de metal duplo Fe-Zn da presente invenção. Em uma preparação típica de catalisador, $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,01 mol) foi dissolvido em água destilada dupla (40 ml) (Solução 1). $ZnCl_2$ (0,1 mol) foi dissolvido em uma mistura de água destilada (100 ml) e butanol terciário (20 ml) (solução 2). Polietilenoglicol em bloco-polipropileno em bloco-polietilenoglicol ($EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}$; peso molecular de cerca de 5800 (15 g) foram dissolvidos em uma mistura de 2 ml de água destilada e 40 ml de butanol terciário (solução 3). Solução 2 foi adicionada à solução 1 ao longo de 60 min a 50°C com agitação vigorosa. Precipitação de branco ocorreu durante a adição. Então solução 3 foi adicionada à mistura de reação acima sobre um período de 5 min e agitação continuou por mais 1 hora. O bolo sólido formado foi

filtrado, lavado com água destilada (500 ml) e secado a 25°C por 2 a 3 dias. Esse material foi ativado a 180 a 200°C por 4 h antes de usá-lo nas reações.

EXEMPLO 2

5 Esse exemplo descreve a preparação de ésteres de metila de ácido graxo (óleo diesel) de óleo de côco e metanol. Em uma reação típica, óleo de côco (5 g), metanol (relação molar de óleo:metanol = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo)
10 foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr.
15 Ela foi então deixada resfriar para 25°C.

 Primeiro, catalisador foi separado pela centrifugação /filtração da mistura de reação. Então, pela destilação a vácuo álcool não reagido na mistura de reação foi removido. Éter de PET (60 ml) e metanol (20 ml) foram adicionados
20 para separar o subproduto glicerol da mistura de reação. A camada de metanol contendo subproduto glicerol foi separada. Esse processo de separação de glicerol foi repetido 2 a 3 vezes. Glicerol foi isolado destilando metanol sob vácuo. Posteriormente, a parte do éter foi
25 destilada para obter os produtos esterificados. Uma parte dos produtos esterificados (100 mg) foi diluída com diclorometano (1 g) para análise pela cromatografia gasosa. Os produtos foram identificados por GC-MS.

EXEMPLO 3

30 Esse exemplo ilustra a preparação de ésteres de metila

de ácido graxo (óleo diesel) de óleo de girassol e metanol. Em uma reação típica, óleo de girassol (5 g), metanol relação molar de óleo:metanol = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram
5 carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr. Ela foi
10 então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram isolados pela destilação em vácuo.

EXEMPLO 4

Esse exemplo ilustra a preparação de ésteres de metila de ácido graxo (óleo diesel) de óleo de soja e metanol. Em
15 uma reação típica, óleo de soja (5 g), metanol (relação molar de óleo:metanol = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e
20 colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr. Ela foi então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram isolados pela destilação em vácuo.

25 EXEMPLO 5

Esse exemplo ilustra a preparação de ésteres de metila de ácido graxo (óleo diesel) de óleo de margarina e metanol. Em uma reação típica, óleo de margarina (5 g), metanol relação molar de óleo:metanol = 1:6) e catalisador
30 de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de

óleo) foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a
5 reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr. Ela foi então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram isolados pela destilação em vácuo.

EXEMPLO 6

Esse exemplo ilustra a preparação de ésteres de metila
10 de ácido graxo (óleo diesel) de óleo de margarina cozida/usada e metanol. Em uma reação típica, óleo de margarina cozida/usada (5 g), metanol (relação molar de óleo:metanol = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em
15 uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr. Ela foi
20 então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram isolados pela destilação em vácuo.

EXEMPLO 7

Esse exemplo ilustra a preparação de ésteres de metila
de ácido graxo (combustível de hidrocarboneto) de óleo de
25 óleo de côco e butanol. Em uma reação típica, óleo de margarina (5 g), butanol (relação molar de óleo:álcool = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de
30 teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de

síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr. Ela foi então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram isolados pela destilação em
5 vácuo.

EXEMPLO 8

Esse exemplo descreve a preparação de combustível de hidrocarboneto de óleo de girassol e butanol. Em uma reação típica, óleo de girassol (5 g), butanol (relação molar de
10 óleo:álcool = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-
15 02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr. Ela foi então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram isolados pela destilação em vácuo.

EXEMPLO 9

20 Esse exemplo ilustra a preparação de combustível de hidrocarboneto de óleo de margarina e propanol ou butanol. Em uma reação típica, óleo de margarina (5 g), propanol ou butanol (relação molar de óleo:álcool = 1:6) e catalisador de Fe-Zn de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de
25 óleo) foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo um revestimento de teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese rotativo (Hiro Co., Japão, modo KH-02, velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 170°C por 4 hr.
30 Ela foi então deixada resfriar para 25°C. Os produtos foram

isolados pela destilação em vácuo.

TABELA 2 lista os resultados dos estudos da atividade catalítica exemplificados nos exemplos 2 a 9.

TABELA 2: Preparação de combustível de hidrocarboneto:

5 atividade catalítica de cianetos de metal duplo

Exemplo n°	Óleo	Álcool	Conversão do Óleo baseado em rendimento de glicerol isolado (% em mol)	Seletividade de ésteres de alquila (% em mol)
Exemplo 2	Óleo de côco	metanol	92,5	Éster caprílico de metila (8,7%) + éster cáprico de metila (5,8) + éster láurico de metila (45,6) + éster mirístico de metila (18,4) + éster palmítico de metila (7,9%) + ésteres de metila (oleato + estearato + linoleato) (13,7)
Exemplo 3	Óleo de girasso 1	Metanol	92,3	Éster palmítico de metila (6,8%) + ésteres de metila (oleato + estearato + linoleato) (13,7)
Exemplo 4	Óleo de soja	Metanol	92,0	Ésteres de metila (99%)

Exemplo 5	Margarina	Metanol	93,0	Palmitato de metila (10,1%) + ésteres de metila (oleato + estearato + linoleato) (88,2)
Exemplo 6	Margarina cozida/ usada	Metanol	92,8	Palmitato de metila (10%) + ésteres de metila (oleato + estearato + linoleato) (88,0)
Exemplo 7	Óleo de côco	Butanol	92,0	Éster caprílico de butila (9,5%) + éster cáprico de butila (8,0) + éster láurico de butila (45,1) + éster mirístico de butila (19,6) + éster palmítico de butila (9,2%) + ésteres de butila (oleato + estearato + linoleato) (8,3)
Exemplo 8	Óleo de girassol	Butanol	91,0	Éster palmítico de butila (8,7%) + ésteres de butila (oleato + estearato + linoleato) (91,1)
Exemplo 9	Margarina	Propano 1	93,7	Palmitato de propila (12,7%) + ésteres de propila (oleato +

				estearato + linoleato) (86,5)
Exemplo 9	Margarina	butanol	92,1	Palmitato de propila (13,5%) + ésteres de butila (oleato + estearato + linoleato) (86,0)

VANTAGENS

1. O processo tem as vantagens únicas combinadas de alta conversão acompanhada com alta seletividade de combustíveis de hidrocarboneto.

5 2. O catalisador pode ser facilmente separado da mistura do produto e nenhum caso relacionada à saponificação é encontrado.

10 3. O catalisador da presente invenção é altamente eficiente para a preparação de combustível de hidrocarboneto de óleo vegetal ou gordura e alcoóis C1-C5.

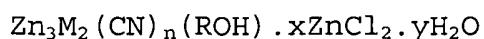
REIVINDICAÇÕES

1.Processo para a preparação de combustível de hidrocarboneto caracterizado pelo fato de que compreende contactar glicerídeos de ácido graxo com um álcool na
 5 presença de um catalisador de cianeto de metal duplo, sólido, em uma temperatura na faixa de 150 a 200°C, por um período de 2 a 6 hr, resfriar a mistura de reação dita acima para uma temperatura na faixa de 20 a 35°C, filtrar a
 10 mistura de reação dita acima para separar o catalisador, seguido pela remoção do álcool não reagido do filtrado resultante pela destilação a vácuo para obter o combustível de hidrocarboneto desejado.

2.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar de
 15 glicerídeo de ácido graxo para álcool usado está na faixa de 1:6 a 1:12.

3.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de catalisador de cianeto de metal duplo, sólido usado é 1 a
 20 2% em peso de glicerídeo de ácido graxo.

4.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de cianeto de metal duplo, sólido tem uma fórmula molecular:



25 segundo o qual R é uma butila terciária, M é um íon de metal de transição, x varia de 0 a 0,5, y varia de 3 a 5 e n é 10 ou 12.

5.Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o íon de metal de transição
 30 usado é selecionado de Fe, Co e Cr.

6.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o combustível de hidrocarboneto obtido é composto de ésteres de alquila de ácido graxo C₉-C₂₃.

5 7.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o combustível de hidrocarboneto é óleo diesel.

8.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fonte de glicerídeo de
10 ácido graxo usada é óleo vegetal ou gordura animal.

9.Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal é selecionado do grupo que consiste de óleo de côco, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de mostarda, óleo de oliva, óleo de
15 semente de algodão, óleo de colza, óleo de margarina, óleo de jojoba, óleo de jatrofa e suas misturas.

10.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool usado é selecionado do grupo que consiste de metanol, etanol, propanol,
20 butanol, pentanol e suas misturas.

11.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador do complexo de cianeto de metal duplo sólido usado é facilmente separável da mistura de reação e é reutilizável em vários
25 experimentos de reciclagem sem significante perda em atividade.

12.Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a conversão em % em mol de óleo ou gordura para combustível de hidrocarboneto obtido
30 está na faixa de 90 a 95% em mol baseado no rendimento de

glicerol isolado e a seletividade do combustível é maior que 95%.

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE HIDROCARBONETO

A presente invenção fornece um processo para a preparação de combustíveis de hidrocarboneto, o qual compreende contatar glicerídeos de ácido graxo com alcoóis
5 na presença de um catalisador de cianeto de metal duplo, sólido em uma temperatura na faixa de 150°C a 200°C por um período de 2 a 6 horas e separar o catalisador de dita mistura de reação acima para obter o combustível de hidrocarboneto desejado.