



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



CARTA PATENTE N.º PI 0501601-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0501601-0

(22) Data do Depósito : 03/05/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 10/01/2006

(51) Classificação Internacional : C07C 67/02; B01J 31/38

(30) Prioridade Unionista : 03/05/2004 FR 0404730; 03/05/2004 FR 0404731

(54) Título : PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS OU ANIMAIS EM UM MEIO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE ZINCO OU BISMUTO, TITÂNIO E ALUMÍNIO

(73) Titular : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. Endereço: 1 & 4 Avenue de Bois Preau, F-92506 Rueil - Malmaison CEDEX, França (FR).

(72) Inventor : Dominique Le Pennec. Endereço: 16 Rue Du Clos Des Bourgognes 78910 Orgerus, França. Cidadania: Francesa.; CHRISTOPHE LENDRESSE. Endereço: 37 Boulevard National, 92500 Rueil Malmaison, França. Cidadania: Francesa.; BRUNO DELFORT. Endereço: 15 Rue Broca, 75005 Paris, França. Cidadania: Francesa.; GÉRARD HILLION. Endereço: 10 Place Du Cassan 95220 Herblay, França. Cidadania: Francesa.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 03/05/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 22 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

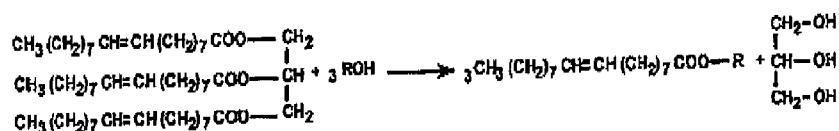


Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS OU ANIMAIS EM UM MEIO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE ZINCO OU BISMUTO, TITÂNIO E ALUMÍNIO"**.

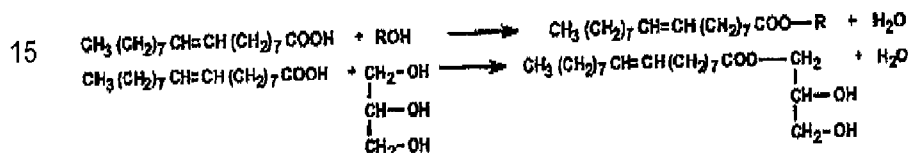
5 A presente invenção refere-se a um processo de fabricação de ésteres de ácidos monocarboxílicos, a partir de óleos vegetais ou animais.

A reação, que é visada de modo principal, é uma transesterificação realizada de acordo com o esquema I abaixo e eventualmente uma reação dupla esterificação e transesterificação, a esterificação sendo realizada de acordo com o esquema II abaixo. Nesses esquemas, as cadeias de ácidos graxos são arbitrariamente representadas por cadeias de tipo oléico.

Esquema I



Esquema II



Os ésteres de corpo graxo são atualmente utilizados em numerosas aplicações como combustíveis diesel, combustíveis domésticos, solventes, compostos de base para a fabricação de sulfonatos de álcoois graxos, de amidas, de dímeros, de ésteres, etc.

Quando se produz um éster a partir de óleo e de monoálcool, formam-se automaticamente, conforme a natureza do óleo empregado no início, de 10 a 15% de um produto secundário, que é a glicerina. Essa glicerina é vendida a um preço elevado para empregos variados, mas somente quando ela tem uma grande pureza. Esta é obtida após purificações feitas em unidades especializadas na destilação sob vácuo.

Na fabricação de ésteres metálicos de corpos graxos a partir de óleos refinados e de álcool, enquanto se utiliza correntemente, como

catalisadores, derivados alcalinos simples, como os alcoolatos de sódio, a soda ou o potássio, em condições bastante suaves (temperatura de 50 a 80°C e pressão atmosférica), assim como se pode ler em numerosas patentes ou publicações, por exemplo, na JAOCS 61, 343-348 (1984), chega-se
5 entretanto a um produto puro utilizável como combustível e uma glicerina às normas apenas depois de numerosas etapas.

Caso se considerem, por exemplo, os catalisadores alcalinos mais utilizados, encontram-se esses compostos alcalinos tanto na glicerina, quanto no éster. É preciso eliminá-los por lavagem e/ou por neutralização na
10 fração éster, depois secar esta. Na fase glicerina, é preciso neutralizar os sabões e os alcoolatos presentes, às vezes eliminar os sais formados.

A glicerina assim obtida contém água, geralmente entre 5% e 40% em massa. Ela contém também os sais provenientes da neutralização do catalisador alcalino, por exemplo cloreto de sódio, quando o catalisador é
15 a soda ou o metilato de sódio e quando a neutralização é feita com o ácido clorídrico. A concentração em sais na glicerina proveniente desses processos é geralmente de 3 a 6% em massa. A obtenção de glicerol de grande pureza a partir de glicerina proveniente desses processos impõe, portanto, etapas de purificação como a destilação sob pressão reduzida, que se pode,
20 às vezes, associar a tratamentos sobre resinas trocadoras de íons.

Em resumo, a maior parte dos processos comerciais de fabricação de ésteres chegam muito facilmente a produtos brutos (ésteres e glicerina), que é preciso, todavia, purificar de forma aprofundada por diversos tratamentos que oneram finalmente o preço da transformação.

25 Descobriu-se então, de forma surpreendente, que se podia obter em 1 a 3 etapas, em condições particulares, diretamente a partir de óleos vegetais ou animais e de monoálcoois, ésteres desses monoálcoois e uma glicerina isenta de sais, em qualquer caso não contendo mais de 5 ppm, de uma pureza de 95 a 99,9%, mais freqüentemente de 98 a 99,9%, e isto utilizando como catalisadores, seja em contínuo, por exemplo em camada fixa,
30 seja em descontínuo, um sistema catalítico heterogêneo particular.

A utilização de catalisadores heterogêneos não é nova.

Dentre os documentos anteriores que tratam de catalisadores heterogêneos, pode-se citar a patente européia EP-B-0 198 243. O catalisador de transesterificação, que transforma óleo e metanol em éster metílico, é uma alumina ou uma mistura de alumina e de óxido ferroso. Nos exemplos, a coluna utilizada para a camada fixa tem um volume de 10 litros e se injeta geralmente o óleo a uma vazão inferior a 1 litro/hora, o que dá uma VVH (V-VH = Volume de óleo injetado/volume catalisador/hora), inferior a 0,1. Para uma usina de 100 000 t/ano, isto corresponderia a reatores de pelo menos 150 m³.

Um outro problema que pode se apresentar é aquele da quantidade de glicerina recolhida, muito inferior à teoria. A temperatura de reação elevada (280°C a 320°C) causa uma degradação do glicerol. Exemplos indicam teores em éteres de glicerol superiores a 80% em relação ao glicerol formado. Em cada exemplo no qual é sensato coletar 10% de glicerina, não se obtém, mesmo de maneira aproximada, esse valor. Enfim, a pureza dos ésteres é bem pequena, de 93,5 a 98%. Em certos casos, formam-se quantidades importantes de éteres de glicerina, conforme foi assinalado nessa patente; em outros casos, talvez se decomponha, a menos que seja eliminada em uma primeira etapa. O nível de desempenho é, portanto, bem baixo. Pode-se assinalar que nas VVH indicadas e por tempos de contato de mais de 6 horas, podem-se obter mesmo sem catalisador conversões de 80% e mais.

Essa patente não parece, portanto, apresentar uma solução razoável do ponto de vista econômico.

Existem outras referências na literatura que mencionam desta vez o óxido de zinco, todavia em reações de esterificação da glicerina com um ácido graxo [Osman in "*Fette Seifen und Anstrichmittel*" 331-33 (1968)]. Nesse trabalho, comparam-se vinte catalisadores a 180°C em um processo em descontínuo. Não há praticamente nenhuma diferença entre o cloreto de zinco, o sulfato de zinco, o pó de zinco, o óxido de bário, de cálcio, o óxido de zinco, a alumina, o ácido tio-salicílico, o fosfato de cálcio, o bicarbonato de potássio, o metilato ou o etilato de sódio e mesmo o hidróxido de lítio.

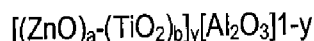
Todos esses sais ou óxidos dão entre 32 e 39% de rendimento em monoglicérido em um teste comparativo no qual se utiliza um excesso de glicerina em relação ao ácido graxo.

Pode-se citar a patente US-A-5 908 946 que descreve um processo que pode funcionar em contínuo ou em descontínuo e utilizando catalisadores sólidos e não-solúveis. Todavia, os catalisadores utilizados são, seja o óxido de zinco, seja uma mistura de óxido de zinco e de alumina, seja um aluminato de zinco.

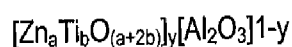
A presente invenção propõe um processo de fabricação de pelo menos um éster de ácido graxo e de glicerina, esses dois produtos sendo obtidos com um alto grau de pureza, esse processo podendo ser definido de maneira geral pelo fato de se operar, por reação de óleos vegetais ou animais, ácidos ou neutros, como monoálcoois, por exemplo de 1 a 18 átomos de carbono, de preferência de 1 a 12 átomos de carbono, e de maneira ainda mais preferida de 1 a 5 átomos de carbono, utilizando pelo menos um catalisador escolhido dentre:

- as combinações de óxidos de zinco e de titânio;
- as combinações de óxido de zinco, de óxido de titânio e de alumina;
- as combinações de óxidos de bismuto e de titânio; e
- as combinações de óxido de bismuto, de óxido de titânio e de alumina.

As combinações de óxidos que compreendem o óxido de zinco, o óxido de titânio e eventualmente a alumina correspondem mais particularmente à fórmula:



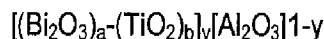
essa fórmula podendo também tomar a forma:



(a tendo um valor de 0,5 a 5, b tendo um valor de 0,5 a 5 e y tendo um valor de 0,005 a 1, de preferência de 0,005 a 0,995).

As combinações de óxidos que compreendem o óxido de bismuto, óxido de titânio e eventualmente a alumina correspondem mais particu-

larmente à fórmula:



(a tendo um valor de 0,5 a 5, b tendo um valor de 0,5 a 5 e y tendo um valor de 0,005 a 1, de preferência de 0,005 a 0,995).

- 5 As condições da reação dos óleos vegetais ou animais com os monoálcoois incluem preferencialmente uma temperatura de 150 a 250°C e uma pressão inferior a 100 bar e, de preferência, de 10 a 70 bar (lembra-se que 1 bar = 0,1 MPa), utilizando um excesso de monoálcool em relação à estequiometria óleo/álcool.
- 10 Todos catalisadores considerados estão sob a forma de pó, de esferas, de extrudados ou de pastilhas. A utilização da alumina tem dois efeitos favoráveis. O primeiro é de aumentar a superfície específica do catalisador, pois o óxido de zinco (ou de bismuto), o dióxido de titânio ou o titanato de zinco (ou de bismuto) são conhecidos por possuírem pequenas superfícies específicas. O segundo é de criar um composto muito mais estável,
- 15 sobretudo face a condições nas quais o composto de titânio e o composto de zinco (ou de bismuto) teriam tendência a formar sabões de titânio ou de zinco (ou de bismuto).

- Um interesse maior desses catalisadores sólidos é que eles catalisam as reações de transesterificação e de esterificação, segundo um processo de catálise heterogênea, isto é, o catalisador sólido utilizado, por um lado, não é consumido na reação e, por outro lado, jamais é dissolvido no meio reacional, mas continua sob a forma sólida e será, portanto, separado do meio reacional líquido, sem perda de catalisador e sem poluição do meio
- 20 reacional pela presença de catalisador ou de resíduo de catalisador.

Isto é verificado na invenção pela ausência de traços provenientes do catalisador tanto no éster formado, quanto na glicerina produzida.

- A carga desse catalisador não é afetada pela reação de transesterificação ou de esterificação. Sua atividade catalítica é conservada após a
- 30 reação. Esse tipo de catalisador é compatível com uma utilização em um processo industrial em contínuo, por exemplo, em camada fixa no qual a carga de catalisador pode ser utilizada por uma duração muito longa, sem

perda de atividade.

O éster e o glicerol obtidos não contêm impurezas provenientes do catalisador. Dessa forma, nenhum tratamento de purificação deverá ser aplicado para eliminar o catalisador ou os resíduos deste, contrariamente aos processos que utilizam catalisadores ou os resíduos deste, contrariamente aos processos que utilizam catalisadores que funcionam segundo um processo homogêneo, no qual o catalisador ou seus resíduos são, após reação, localizados na mesma fase que o éster e/ou que a glicerina.

Pela aplicação do processo, a purificação final é reduzida ao mínimo, permitindo obter um éster que está nas especificações carburante, e uma glicerina de pureza de 95 a 99% e, de preferência, entre 98 e 99,9%.

O processo da invenção é descrito de maneira mais detalhada a seguir.

Dentre os óleos utilizáveis no processo da invenção, podem-se citar todos os óleos comuns, como os óleos de palma, de palmiste, de copra, de babaçu, de colza antigo ou novo, de girassol, de milho, de rícino e de algodão, os óleos de amendoim, de linho e de crambe e todos os óleos oriundos, por exemplo, de girassol ou de colza por modificação genética ou hibridação.

Pode-se mesmo utilizar óleos de fritura, óleos animais variados, como os óleos de peixe, de porco, banha de porco derretida e mesmo gorduras.

Dentre os óleos utilizados, pode-se ainda indicar óleos parcialmente modificados, por exemplo, por polimerização ou oligomerização como, por exemplo, os *standolies* de óleos de linho, de girassol e os óleos vegetais soprados.

A presença de ácido graxo nos óleos não é *a priori* prejudicial, senão há risco de saponificação. É possível fazer preceder a reação de transesterificação de uma reação de esterificação, de preferência com a glicerina, para formar, à pressão atmosférica, ou sob um vácuo parcial, e a temperaturas de 180 a 220°C, um glicerídeo total ou parcial a partir dos ácidos graxos.

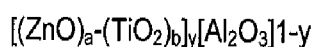
A natureza do álcool colocado em jogo no processo da invenção exerce um papel importante na atividade da transesterificação. De maneira geral, podem-se colocar em jogo diversos monoálcoois alifáticos contendo, por exemplo, de 1 a 18 átomos de carbono, de preferência de 1 a 12 átomos de carbono. O mais ativo é o álcool metílico. Todavia, o álcool etílico e os álcoois isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e mesmo amílico, podem ser engajados. Podem-se também utilizar álcoois mais pesados, como o álcool etil-hexílico ou o álcool láurico. Pode-se com vantagem acrescentar aos álcoois pesados do álcool metílico, que parece facilitar a reação. Por outro lado, quando se prepara o éster etílico, pode(m)-se colocar em jogo de 1 a 50%, de preferência, de 1 a 10% de álcool metílico, de maneira a aumentar a conversão.

O preparo de catalisadores à base de titânio não é novo. Pode-se citar a patente USA 4 490 479, que trata da síntese de catalisador por co-malaxagem. Em particular, os autores descrevem o acréscimo de óxidos, de hidróxidos, de alcóxidos ou de sais de titânio a um precursor de alumina ou a compostos de alumínio hidratados. Em presença de água e de ácidos minerais ou orgânicos, a mistura dos elementos pré-citados é feita a fim de formar uma pasta. Esta é enformada a fim de se obter um suporte. É também descrito, em uma segunda etapa, o acréscimo de um composto do molibdênio.

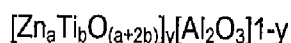
A patente US-A 5 169 822 ensina a deposição em meio não aquoso de alcóxidos de titânio sobre suportes inorgânicos (entre outros).

O artigo de S.Kumar et al. in Mat. Lett. 43 (2000) 286 ensina a precipitação de um sal de boemita com um sal de dióxido de titânio. O sal de titânio é preparado por estabilização ao ácido acético.

Para produzir um catalisador de fórmula bruta:



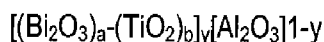
essa fórmula podendo também tomar a forma



(a, b e y sendo definidos conforme acima), podem-se utilizar as seguintes fontes.

Podem-se citar dentre as fontes de zinco as formas óxidos (ZnO), alcóxidos $[Zn(OR)_2]$, com R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.]. É também possível utilizar o zinco sob a forma de sais inorgânicos ($ZnCl_2$ etc). Do mesmo modo, as formas coloidais do zinco podem ser utilizadas (por coloidal, o requerente entende que o tamanho das partículas de óxido de bismuto é de 1 nm a 100 nm). Enfim, as fontes de zinco podem ser géis oriundos da hidrólise das fontes precedentes, obtendo assim uma forma de óxido de zinco hidratado de fórmula química $Zn(OH)_2$.

Para produzir um catalisador de fórmula bruta:



(a, b e y sendo definidos conforme acima), podem se utilizar as seguintes fontes.

Podem-se citar dentre as fontes de bismuto as formas óxidos (Bi_2O_3), alcóxidos $[Bi(OR)_3]$, com R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc]. Também é possível utilizar o bismuto sob a forma de sais inorgânicos ($BiCl_3$, $BiOCl$, etc.).

Do mesmo modo, as formas coloidais do bismuto podem ser utilizadas. Enfim, as fontes de bismuto podem ser géis provenientes da hidrólise das fontes precedentes, obtendo assim um hidróxido de bismuto $Bi(OH)_3$ ou uma forma de óxido de bismuto parcialmente hidratada de fórmula química $Bi_2O_3 \cdot zH_2O$, com z compreendido entre 0 e 10. Também é vantajoso utilizar o óxido de bismuto desidratado, amorfo ou cristalizado.

Podem-se citar dentre as fontes de titânio as formas óxidos (TiO_2), alcóxidos $[Ti(OR)_4]$ com R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc]. Também é possível utilizar o titânio sob a forma de sais inorgânicos ($TiCl_4$, $TiOgSO_4$, $TiOCl_2$, etc.). Do mesmo modo, as formas coloidais do titânio podem ser utilizadas (por coloidal, o requerente entende que o tamanho das partículas de óxido ou oxi-hidróxido de titânio esteja compreendido entre 1 e 100 nm). Enfim, as fontes de titânio podem ser géis oriundos da hidrólise das fontes precedentes, obtendo assim uma forma de óxido de titânio parcialmente hidra-

tada de fórmula química $\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, com z compreendido entre 0 e 5. Também é vantajoso utilizar o óxido de titânio desidratado, amorfo ou cristalizado, que possui neste caso estruturas cristalográficas quadrática, monoclinica ou cúbica conhecidas do técnico.

5 Fontes de alumina

As fontes de alumínio utilizadas na invenção podem ser de forma alcóxida de fórmula geral $\text{Al}(\text{OR})_3$, com $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{iPr}, \text{Bu}, \text{iBu}$, etc, ou hidróxido. Os sais inorgânicos de alumínio podem também ser vantajosamente utilizados, a saber cloretos, nitratos, sulfatos, etc. Da mesma forma, a

10 fonte alumínio pode ser básica, caso no qual o alumínio está sob a forma aluminato (AlO_2^-). O contra-íon pode ser alcalino ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) e mais geralmente qualquer contra-íon positivo (NH_4^+ , por exemplo). No caso da utilização de um precursor sólido de alumínio, qualquer composto de alumina de

15 fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pode ser utilizado. Sua superfície específica é de 100 a 600 m^2/g . Pode-se em particular utilizar compostos hidratados da alumina, tais como a hidrargilita, a gibbsita, a baierita, a boemia, a pseudo-boemita e os géis de aluminas amorfas ou essencialmente amorfos. Podem-se também utilizar as formas desidratadas desses compostos que são constituídos de alumina de transição e que comportam pelo menos uma fase

20 considerada no grupo: ρ , κ , η , κ , θ , δ , γ , e α , que se diferencial essencialmente sobre a organização de sua estrutura cristalina.

O catalisador pode ser vantajosamente preparado por um dos métodos descritos a seguir:

25 1. a impregnação de pelo menos um sal solúvel, de um alcóxido sobre um suporte de alumina pré-formado de superfície específica de 20 a 600 m^2/g , de preferência entre 100 e 370 m^2/g . Esse suporte pode estar sob a forma de pó, de esferas, de extrudados ou qualquer outra forma conhecida do técnico e permitindo trabalhar em camada fixa, em camada borbulhante

30 ou em pasta fluida. Esse suporte é escolhido dentre as fontes de aluminas pré-citadas. Após diversas etapas conhecidas do técnico, os catalisadores são secados entre 25 e 150°C, de maneira preferida entre 50 e 120°C, de-

pois calcinados a temperaturas compreendidas entre 150 e 1000°C, de maneira preferida entre 250 e 600°C;

2. a malaxagem de pelo menos um composto de titânio e de pelo menos um composto do zinco (ou de bismuto) com um composto de alumina mais ou menos hidratada definidos acima como precursor sólido em presença de um agente peptizante (ácido mineral ou ácido orgânico). De maneira preferida, os agentes peptizantes são os ácidos nítrico e acético. Podem também ser acrescentados à pasta obtida agentes conhecidos para facilitar a enformação tal como os derivados de tipo metil celulose ou quaisquer outros compostos conhecidos do técnico para esse efeito. O produto é em seguida enformado por extrusão, depois secado entre 40 e 150°C, de maneira preferida entre 70 e 120°C, depois calcinado a temperaturas compreendidas entre 300 e 1100°C, de maneira preferida entre 350 e 800°C;

3. a sínteses por via sal-gel entre um alcóxido de zinco (ou de bismuto), um alcóxido de titânio e um alcóxido de alumínio, escolhidos dentre as fontes citadas mais acima, de preferência, para alimentação, o sec-butóxido; para o zinco, o isopropóxido; para o bismuto, o pentilóxido; e, para o titânio, o isopropóxido. Esses precursores podem ser misturados em presença de um solvente apropriado e eventualmente de agente complexante ou de tensoativos. O todo pode ser hidrolisado, a fim de se obter um gel. O gel pode ser secado entre 40 e 140°C, de preferência entre 80 e 130°C e enformado pelas técnicas clássicas de extrusão com acréscimo eventual de ligante, seja por recolocação em suspensão em um líquido adequado para formar esferas por precipitação "oil-drop", seja pastilhado. Em todos os casos, os objetos enformados são secados entre 40 e 150°C, de maneira preferida entre 70 e 120°C, depois calcinados a temperaturas compreendidas entre 300 e 1100°C, de maneira preferida entre 350 e 800°C;

4. a co-precipitação entre pelo menos um sal de zinco (ou de bismuto), um sal de alcóxido de zinco (ou de bismuto, ou pelo menos um sal de titânio, um sal ou um alcóxido de titânio e pelo menos um sal, um sal ou um alcóxido de alumínio em via aquosa. A co-precipitação pode ocorrer em presença unicamente de água ou de agentes favorecendo a precipitação,

tais como uma base inorgânica (soda, potassa, carbonato de sódio, amoníaco, hidrazina, etc) ou orgânica (uréia, etc.) ou um ácido inorgânico (ácido nítrico, ácido sulfúrico, etc.) ou orgânico (ácido fórmico, ácido acético, etc.). A precipitação deve ocorrer com pH compreendido entre 4 e 13 como é conhecido do técnico, mais preferencialmente entre pH 5 e 9. O co-precipitado é filtrado e lavado cuidadosamente em função da natureza dos precursores e agentes de forma a limitar os teores em íons alcalinos (sódio, potássio, etc.) a menos de 0,5% e, preferencialmente, a menos de 0,1% de massa em relação aos óxidos. Da mesma forma, os teores em ânions (cloreto, sulfato, etc.) devem ser limitados a menos de 1%, de preferência a menos de 0,3% em massa. O precipitado obtido pode ser atomizado, depois enformado por extrusão, por pastilhagem ou por recolocação em suspensão em um solvente apropriado para formar esferas. Em todos casos, os objetos enformados são secados para formar esferas. Em todos os casos, os objetos enformados são secados entre 40 e 150°C, de maneira preferida entre 70 e 120°C, depois calcinados a temperaturas compreendidas entre 300 e 1100°C, de maneira preferida entre 350 e 800°C.

Independentemente do método de preparo conservado, é preferível ter um teor de dióxido de titânio de pelo menos 10% em massa, de preferência 23% em massa e de maneira ainda mais preferida 50% em massa. À medida do possível, o dióxido de titânio deve se achar sob a forma principalmente amorfa ou microcristalizada, notável pela ausência sobre o diagrama de difração X de raios relativos às formas cristalizadas do dióxido de titânio conhecidas pelo técnico.

Com referência à textura do catalisador, é importante manter a superfície específica medida pelo método BET conhecida pelo técnico, e o volume poroso em valores corretos. Assim, o catalisador terá, em geral, uma superfície específica de 10 a 500 m²/g, de preferência de 30 a 400 m²/g e, de maneira mais preferida, de 40 a 300 m²/g. Da mesma forma, o volume poroso estará compreendido entre 0,1 cm³/g e 1,2 cm³/g, e, de maneira preferida, compreendida superior a 0,2 cm³/g. Enfim, a repartição porosa será de 0,001 a 0,1 micrometro.

Caso se efetue a transesterificação na ausência de catalisador, seja em autoclave, seja em camada fixa com suportes inertes, como o carbureto de silício, podem-se obter, a certas temperaturas geralmente superiores ou iguais a 250°C, conversões que ultrapassam 80%, mas a VVH muito
5 baixas e com tempos de permanência muito longos. A reação térmica existe, portanto, é às vezes é difícil cortar entre o efeito catalítico e o efeito térmico, o que explica que, com aluminas simples, podem ser obtidas conversões elevadas. Todavia, a finalidade do processo da invenção é de obter conversões elevadas. Todavia, a finalidade do processo da invenção é obter con-
10 versões com tempos de permanência razoáveis, portanto a VVH razoáveis.

As condições operacionais utilizadas dependem nitidamente do processo escolhido. Caso se recorra a uma reação em descontínuo, pode-se trabalhar em uma etapa ou duas etapas, isto é, realizar uma primeira reação
15 até 85% a 95% de conversão, resfriar evaporando o excesso de monoálcool (por exemplo metanol), decantar a glicerina e concluir a reação, aquecendo-se de novo e acrescentando-se álcool para se obter uma conversão total. Pode-se também parafusar uma conversão de 98%, trabalhando-se suficientemente durante muito tempo em uma única etapa.

Caso se empreenda uma reação em contínuo, pode-se trabalhar
20 com vários autoclaves e decantadores. No primeiro, faz-se uma conversão por exemplo de 85%, depois se decanta evaporando o álcool e resfriando-se; em um segundo reator, conclui-se a reação de transesterificação, acrescentando uma parte do álcool que se evaporou anteriormente. Evapora-se finalmente em um evaporador o excesso de álcool e separa-se a glicerina e
25 os ésteres por decantação.

Caso se escolha um processo contínuo em camada fixa, pode-se com vantagem trabalhar a temperaturas de 150 a 250°C, de preferência 170 a 210°C, a pressões de 30 a 70 bar, caso se produzam ésteres metílicos, a VVH sendo, de preferência, de 0,1 a 3, de preferência de 0,3 a 2, na primeira
30 etapa e a relação mássica álcool/óleo que varia de 3/1 a 0,1/1.

A introdução do álcool pode ser vantajosamente fracionada. A introdução em dois níveis no reator tubular pode ser operada da seguinte

forma: alimentação do reator com o óleo e aproximadamente os 2/3 do álcool a colocar em jogo, depois introdução do complemento de álcool aproximadamente ao nível do terço superior da camada catalítica.

Caso não se ultrapasse 220°C, obtém-se geralmente um éster de mesma cor que o óleo de partida, e uma glicerina incolor, após decantação. O éster pode ser passado sobre uma resina, uma terra e/ou o carvão ativo, da mesma forma que a glicerina.

A análise dos compostos produzidos é feita, seja por cromatografia em fase gasosa para os ésteres e a glicerina, seja, mais rapidamente, por cromatografia líquida por exclusão para os ésteres. Constata-se que o processo da invenção, ao contrário dos processos conhecidos realizados em catálise básica homogênea com monoálcoois, produz apenas muito pouco ésteres de esteróis. Os ésteres de esteróis, que são produtos pesados, podem provocar depósitos nos injetores.

Os exemplos apresentados a seguir não limitam a invenção e servem apenas para ilustrá-las.

Síntese de catalisadores

Catalisador 1

Consiste em um suporte alumina pré-formado sob a forma de esferas de 1,4 mm de diâmetro, de superfície específica SBET = 189 m²/g e de volume poroso V = 0,6 cm³/g é utilizado

Catalisador 2

O catalisador 2 é preparado por impregnação de isopropóxido de zinco e de isopropóxido de titânio sobre o catalisador 1. A alumina é calcinada a 400°C, durante 1 h, depois, após retorno à temperatura ambiente, 23 g de isopropóxido de zinco e 23 g de isopropóxido de titânio são misturados a 5 ml de heptano, depois derramado lentamente sobre 85 g de alumina. O conjunto é agitado durante 24 horas. O sólido obtido é colocado ao ar ambiente durante 72 horas, depois secado em estufa. O catalisador é calcinado a 500°C, durante 4 horas. A análise por difração dos raios X mostra a presença de fase cristalina, característica da presença de alumina gama. Nenhum vestígio característico das fases rútila ou anastase é detectado. A superfície

específica medida pelo método BET é de $141 \text{ m}^2/\text{g}$. Os teores em zinco e em titânio medidos por fluorescência X são respectivamente de 8,4 e 4,0% em massa.

Catalisador 3

- 5 O catalisador 3 é preparado por co-malaxagem. Misturam-se 30 g de boemita (Pural SB3) com 35 g de gel de titânio TiO_2 e 35 g de óxido de zinco ZnO em presença de 3 g de ácido nítrico a 70% e 45 g de água. Os componentes são malaxados durante 1 hora para formar uma pasta. A pasta assim obtida é convertida em extrudados de 1,6 mm de diâmetro que são
10 secados a 150°C , durante 20 h e calcinados sob ar a 600°C , durante 3 horas.

A superfície específica medida pelo método BET é de $62 \text{ m}^2/\text{g}$. O teor em alumínio, em zinco e em titânio medido por fluorescência X é respectivamente de 14%, 24% e 17% em massa.

Catalisador 4

- O catalisador 4 é preparado por impregnação de pentilóxido de bismuto e de isopropóxido de titânio sobre o Catalisador 1. A alumina é calcinada a 400°C , durante 1 hora, depois, após retorno à temperatura ambiente, 15 g de pentilóxido de bismuto e 27 g de isopropóxido de titânio são misturados a 5 ml de heptano, depois derramado lentamente sobre 80 g de alumina. O conjunto é agitado durante 24 horas. O sólido obtido é colocado ao ar ambiente durante 72 horas, depois secado em estufa. O catalisador é calcinado a 500°C , durante 4 horas. A análise por difração dos raios X mostra a presença de fase cristalina característica da presença de alumina gamma. Nenhum vestígio característico das fases rútila ou anastase é detectado.
20 A superfície específica medida pelo método BET é de $148 \text{ m}^2/\text{g}$. Os teores em bismuto e em titânio, medidos por fluorescência X, são respectivamente de 13,5 e 4,6% em massa.

Catalisador 5

- 30 O catalisador 3 é preparado por co-malaxagem. Misturam-se 30 g de boemita (Plural SB3) com 18 g de gel de titânio TiO_2 e 51 g de óxido de bismuto Bi_2O_3 em presença de 3 g de ácido nítrico a 70% e 45 g de água.

Os componentes são malaxados durante 1 hora para formar uma pasta. A pasta assim obtida é convertida em extrudados de 1,6 mm de diâmetro que são secados a 150°C durante 20 horas e calcinados sob ar a 600°C, durante 3 horas.

- 5 A superfície específica medida pelo método BET sobre o catalisador obtido é de 54 m²/g. Os teores em alumínio, em bismuto e em titânio, medidos por fluorescência X, são respectivamente de 13%, 23% e 3,7% em massa.

Exemplo 1 (comparativo): reação na ausência de catalisador

- 10 Em um reator autoclave de 100 ml equipado com um sistema de agitação e de um controle de temperatura e de pressão, introduzem-se 25 de óleo de colza, cuja composição é detalhada na tabela seguinte e 25 g de metanol.

Glicerídeo de ácidos graxos	Natureza da cadeia graxa	% em massa
Palmitico	C16:0	5
Palmitoléico	C16:1	< 0,5
Estearico	C18:0	2
Oléico	C18:1	59
Linoléico	C18:2	21
Linoléico	C18:3	9
Araquídico	C20:0	< 0,5
Gadoléico	C20:1	1
Behênico	C22:0	< 0,5
Erúcico	C22:1	< 1

O meio é levado a 200°C sob agitação. A pressão atinge 32 bar.

- 15 Amostras são retiradas após 2 horas, 5 horas e 7 horas. Sobre cada amostra, após evaporação do metanol em excesso, depois eliminação do glicerol formado por decantação, a concentração em ésteres metílicos é determinada por cromatografia de exclusão estérica. Ela é respectivamente de 18%, 36% e 52%.

Exemplo 2: reação em presença de catalisador 3

Em um reator autoclave de 100 ml equipado com um sistema de agitação e de um controle de temperatura e de pressão, introduzem-se 25 g de óleo de colza, cuja composição é detalhada no exemplo 1, 25 g de metanol e 1 g de catalisador 3, o meio é levado a 200°C sob agitação. A pressão atinge 32 bar.

Amostras são retiradas na fase líquida após 2 horas, 5 horas e 7 horas de reação. Sobre cada amostra, após filtração e evaporação do metanol em excesso, depois eliminação do glicerol formado por decantação, a concentração em ésteres metílicos é determinada por cromatografia de exclusão estérica. Ela é respectivamente de 66%, 77% e 87%.

As concentrações de zinco, de titânio e de alumínio no éster metílico obtido são inferiores a 1 ppm. As concentrações de zinco, de titânio e de alumínio no glicerol obtido são inferiores a 1 ppm. Esses resultados confirmam o caráter heterogêneo da catálise.

Isto permite a utilização do catalisador em um processo de preparo de ésteres carburantes, sem ter de proceder a um tratamento adicional de purificação do éster metílico para eliminar os traços de catalisador residual.

Nas mesmas condições, o mesmo catalisador reciclado leva a uma concentração em ésteres metílicos de 87% após 7 horas de reação, o que indica que o catalisador não é em nada degradado e que conservou toda sua atividade. Essa operação foi repetida ainda duas vezes e levou às mesmas conclusões.

Exemplo 3

Repete-se o exemplo 2, utilizando-se desta vez 150 g de óleo de colza, 150 g de metanol e 25 g do catalisador 3.

A reação é conduzida a 200°C, durante 8 horas. Após filtração, depois evaporação do metanol em excesso, seguida da eliminação do glicerol formado por decantação, a concentração em ésteres metílicos, determinada por cromatografia de exclusão estérica, é de 94%.

As concentrações de zinco, de titânio e de alumínio no éster me-

tílico obtido são inferiores a 1 ppm. As concentrações de zinco, de titânio e de alumínio no glicerol obtido são inferiores a 1 ppm. Esses resultados confirmam o caráter heterogêneo da catálise.

Nas mesmas condições, o mesmo catalisador reciclado leva a
5 uma concentração em ésteres metílicos de 93,5%, após 7 horas de reação, o que indica que o catalisador não é em nada degradado e conservou toda sua atividade.

Exemplo 4: reação em presença de catalisador 5

Repete-se o exemplo 2, utilizando 1 g de catalisador 5.

10 Amostras são retiradas na fase líquida após 2 horas, 5 horas e 7 horas de reação. Sobre cada amostra após filtração e evaporação do metanol em excesso, depois eliminação do glicerol formado por decantação, a concentração em ésteres metílicos é determinada por cromatografia de exclusão estérica. Ela é respectivamente de 66%, 78% e 88%.

15 As concentrações de bismuto, de titânio e de alumínio no éster metílico obtido são inferiores a 1 ppm. As concentrações de bismuto, de titânio e de alumínio no glicerol obtido são inferiores a 1 ppm. Esses resultados confirmam o caráter heterogêneo da catálise.

Isto permite a utilização do catalisador em um processo de pre-
20 paro de éster carburante, sem ter de proceder a um tratamento adicional de purificação do éster metílico para eliminar os traços de catalisador residual.

Nas mesmas condições, o mesmo catalisador reciclado leva a
uma concentração em ésteres metílicos de 88%, após 7 horas de reação, o que indica que o catalisador não é em nada degradado e que conservou toda sua atividade. Essa operação foi repetida ainda duas vezes e levou às
25 mesmas conclusões.

Exemplo 5

Repete-se o exemplo 4, utilizando-se desta vez 150 g de óleo de colza, 150 g de metanol e 25 g do catalisador 5.

30 A reação é conduzida a 200°C, durante 8 horas. Após filtração, depois evaporação do metanol em excesso, seguida da eliminação do glicerol formado por decantação, a concentração em ésteres metílicos, determi-

nada por cromatografia de exclusão estérica, é de 94%.

AS concentrações de bismuto, de titânio e de alumínio no éster metílico obtido são inferiores a 1 ppm. As concentrações de bismuto, de titânio e de alumínio no glicerol obtido são inferiores a 1 ppm. Esses resultados confirmam o caráter heterogêneo da catálise.

Nas mesmas condições, o mesmo catalisador reciclado leva a uma concentração em ésteres metílicos de 93%, após 7 horas de reação, o que indica que o catalisador não é nada degradado e que conservou toda sua atividade.

10 Exemplos 6 a 8

Realiza-se a metanólise em um aparelho que comporta um reator com camada fixa, isto é, uma coluna cheia, de diâmetro igual a 1,9 cm e de comprimento igual a 120 cm, aquecida por 3 conchas que envolvem a coluna. O preaquecimento do óleo e do metanol é feito na coluna sobre 10 cm³ de esferas de vidro e a reação sobre 70 cm³ de volume de catalisador 3. À saída da coluna, foram acrescentados 20 cm³ de carboneto de tungstênio e 5 cm³ de esferas de vidro. O dispositivo em U invertido é constituído de um reator tubular, de um resfriamento sobre aparte horizontal e de um decantador, que constitui a segunda ramificação. Sobre aparte superior do decantador, um sistema de purificação gasosa permite regular a pressão, isto é, antes está na partida com o nitrogênio à pressão desejada de 15 a 60 bar. O decantador possui em sua saída inferior uma purificação líquida. Quando decantador está cheio pela metade, uma válvula automática se abre para esvaziar parcialmente o produto obtido. Duas bombas injetam às vazões escolhidas e à pressão constante o álcool e o óleo na coluna e de baixo acima.

Os produtos de reação são coletados, após 24 horas de passagem à VVH desejada (VVH = volume de óleo/volume de catalisador/hora).

Após ter estirado o produto constituído de metanol, de glicerol e de éster, geralmente presentes em uma só fase, evapora-se o metanol, depois se separa o éster e o glicerol por decantação.

A análise do éster é feita por cromatografia de exclusão estérica. Os resultados são, portanto, aqueles obtidos sem nenhuma purificação fina,

se não for aquele que consiste em evaporar o excesso de metanol e em separar o éster da glicerina por decantação, de preferência a cerca de 50°C.

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos, após 24 horas de reação.

- 5 A VVH é o volume de óleo injetado por volume de catalisador e por hora. A relação R é a relação em volume óleo/álcool, anotado H/A. A pressão é a pressão que reina no decantador, expressa em bar.

A composição da mistura é expressa em % massa.

- 10 O tempo de contato considera a presença de metanol: é determinado pela relação:

$$\text{Tempo de contato} = \frac{70 \text{ cm}^3 \text{ de catalisador} \times 60(*)}{\text{Volume em cm}^3 \text{ do óleo} + \text{álcool injetado em 1 h}}$$

(*) 60 = tempo em minutos.

- 15 Na tabela:

. E = ésteres (contém também os esteróis)

. MG = monoglicerídeos

. DG = diglicerídeos que não contêm ésteres de esteróis, pois não se enforma em certas condições

- 20 . TG = Triglicerídeos

Metanólise do óleo de colza com o catalisador 3

Exemplo	T (°C)	WH	Relação H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contato (min)
6	200	0,5	1	50	0,9	2,1	3,3	93,7	60
7	200	0,5	1,5	50	4,3	2,7	4,1	88,9	72
8	180	0,5	1	50	3,3	5,1	7,5	84,1	60

Análises de zinco e de titânio por fluorescência X foram feitas sobre os ésteres metílicos e o glicerol obtidos. A ausência de zinco e de titânio nesses produtos confirma o caráter heterogêneo da catálise.

- 25 Exemplo 9

Repete-se o procedimento dos exemplos 6 a 8, substituindo o óleo de colza utilizado como carga por uma mistura de ésteres, cuja compo-

sição é idêntica àquela obtida no exemplo 6.

A composição da fase éster obtida é:

- ésteres metílicos: 99,3%
- monoglicerídeos: 0,6%
- 5 - diglicerídeos: 0,1%
- triglicerídeos: não detectados.

Essa composição é compatível com as especificações requeridas para um éster carburante para motor diesel.

Exemplos 10 a 12

- 10 Repetem-se os exemplos 6 a 8, utilizando o catalisador do exemplo 5.

As condições são indicadas na seguinte tabela:

Metanólise do óleo de colza com o catalisador 5

Exemplo	T (°C)	WH	Relação H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contato (min)
10	200	0,5	1	50	0,8	1,7	3,0	94,5	60
11	200	0,5	1,5	50	3,6	2,8	3,6	90,0	72
12	180	0,5	1	50	2,9	5,1	7,1	84,9	60

- 15 Análises de bismuto e de titânio por fluorescência X foram feitas sobre os ésteres metílicos e o glicerol obtidos. A ausência de bismuto e de titânio nesses produtos confirma o caráter heterogêneo da catálise.

Exemplo 13

- 20 Repete-se o procedimento dos exemplos 10 a 12, substituindo-se o óleo de colza utilizado como carga por uma mistura de ésteres, cuja composição é idêntica àquela obtida no exemplo 10.

A composição da fase éster obtida é:

- ésteres metílicos: 99,5%
- monoglicerídeos: 0,4%
- diglicerídeos: 0,1%
- 25 - triglicerídeos: não detectados.

Essa composição é compatível com as especificações requeridas para um éster carburante para motor diesel.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de pelo menos um éster de ácido graxo e de glicerina com alto grau de pureza, caracterizado pelo fato de compreender a reação de um óleo vegetal ou animal com um monoálcool alifático contendo de 1 a 18 átomos de carbono, em presença de pelo menos um catalisador escolhido dentre:

- as combinações de óxidos de zinco e de titânio;
- as combinações de óxido de zinco, de óxido de titânio e de alumina;
- 10 - as combinações de óxidos de bismuto e de titânio; e
- as combinações de óxido de bismuto, de óxido de titânio e de alumina.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de esse monoálcool alifático conter de 1 a 12 átomos de carbono.

15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de esse monoálcool conter de 1 a 5 átomos de carbono.

4. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de se operar a uma temperatura entre 150 e 250°C, sob uma pressão inferior a 100 bar, e com um excesso de monoálcool em relação à estequiometria óleo/álcool.

20 5. Processo, de acordo com a reivindicação 1 a 4, caracterizado pelo fato de esse catalisador estar sob a forma de pó, de extrudados ou de esferas.

6. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de o catalisador apresentar uma superfície de 10 a 500 m²/g, um volume poroso de 0,1 a 1,2 cm³/g e uma repartição porosa de 0,01 a 0,1 micrometro.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o catalisador apresentar uma superfície de 30 a 400 m²/g e um volume poroso superior a 0,2 cm³/g.

30 8. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de a reação ser colocada em descontinuo.

9. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de a reação ser utilizada em contínuo, seja em camada fixa, seja com autoclaves e decantadores em série.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a reação ser utilizada em camada fixa, a uma VVH de 0,1 a 3, de preferência 0,3 a 2.

11. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de se utilizarem sucessivamente:

- uma transesterificação inicial com uma conversão do óleo em éster de pelo menos 80 – 85%;
- a evaporação do monoálcool em excesso;
- a decantação da glicerina e do éster, esse éster sendo reciclado em uma segunda etapa para sofrer uma transesterificação com uma parte do monoálcool recuperado na primeira evaporação;
- depois uma nova evaporação do monoálcool, a decantação a frio e a separação da glicerina e do éster.

12. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de o óleo de partida ser um óleo ácido e se efetuar uma operação prévia de glicerólise do ácido graxo livre, com um catalisador, tal como aquele utilizado para a transesterificação, a uma temperatura entre 180 e 220°C e a uma pressão igual ou inferior a 1 bar.

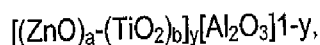
13. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de se purificar o éster obtido, por passagem sobre uma resina, uma terra e/ou carvão ativo.

14. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de se purificar o éster obtido, seja por destilação, seja por uma lavagem com a glicerina metanólica para reduzir-lhe o teor em monoglicerídeo.

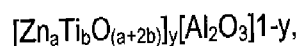
15. Processo, de acordo com uma das reivindicações 11 a 14, caracterizado pelo fato de a glicerina obtida, após evaporação do álcool ser purificada de forma definitiva por passagem sobre uma resina, uma terra e/ou carvão ativo.

16. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de, para produzir o éster etílico, se utilizar o álcool etílico em mistura com uma proporção de 1 a 50% de metanol.

17. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 16,
5 caracterizado pelo fato de o catalisador corresponder à fórmula:

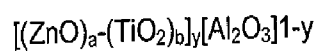


essa fórmula pode também tomar a forma:



a tendo um valor de 0,5 a 5, b tendo um valor de 0,5 a 5 e y tendo um valor
10 de 0,005 a 1.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de, na fórmula:

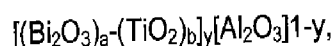


ou na fórmula:



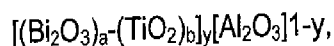
y tem um valor de 0,005 a 0,995.

19. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de o catalisador corresponder à fórmula:



20 a tendo um valor de 0,5 a 5, b tendo um valor de 0,5 a 5 e y tendo um valor de 0,005 a 1.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de, na fórmula:



25 y tendo um valor de 0,005 a 0,995.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE Ó-
LEOS VEGETAIS OU ANIMAIS EM UM MEIO DE CATALISADORES HE-
TEROGÊNEOS A BASE DE ZINCO OU BISMUTO, TITÂNIO E ALUMÍ-
5 NIO".**

A presente invenção refere-se a um processo de produção de ésteres e de ácidos monocarboxílicos, lineares, de 6 a 26 átomos de carbono, por reação de óleos vegetais ou animais, neutros ou não, como monoálcoois de 1 a 18 átomos de carbono, utiliza um catalisador escolhido dentre:

- 10 - as combinações de óxidos de zinco e de titânio;
- as combinações de óxidos de zinco, de óxido de titânio e de alumina;
- as combinações de óxidos de bismuto e de titânio; e
- as combinações de óxidos de bismuto, de óxido de titânio e de
15 alumina.

O processo permite produzir diretamente, em uma ou várias etapas, um éster utilizável como carburante ou combustível e uma glicerina pura.