



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

(11) PI 0702149-6 B1

(22) Data do Depósito: 03/07/2007

(45) Data de Concessão: 21/02/2017



(54) Título: CATALISADOR HETEROGÊNEO E PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
COMPREENDENDO O USO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO

(51) Int.Cl.: C07C 67/02; B01J 27/122; C10L 1/02

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

(72) Inventor(es): MIGUEL JOAQUIM DABDOUB; HUGO DE SOUZA RODRIGUES; VÂNIA MARIA
BRUGNARA DABDOUB; DANIEL ARMELIM BORTOLETO; MÁRCIA ALEXANDRA RAMPIN

Relatório descritivo

CATALISADOR HETEROGÊNEO E PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
COMPREENDENDO O USO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO**Campo da invenção**

[001] A presente invenção refere-se a um processo de transesterificação empregando um catalisador heterogêneo de Cobre que pode ser recuperado e reutilizado no processo. Este processo apresenta procedimentos simplificados e soluções adequadas de forma a se obter um produto final com elevada pureza, partindo-se de uma grande variedade de matérias primas com diferentes graus de qualidade e por consequência podendo se escolher matérias primas de baixo custo, tornando assim o processo mais flexível em termos de viabilidade econômica.

[002] Ainda, a presente invenção se refere ao Biodiesel obtido através da realização do processo acima descrito.

Antecedentes da Invenção

[003] A produção e uso do Biodiesel no mundo vem aumentando exponencialmente devido ao aumento no preço do Petróleo e à preocupação com a sua menor disponibilidade futura. O Biodiesel, definido quimicamente como ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, substitui o óleo diesel derivado do petróleo, podendo ser utilizado em misturas contendo diferentes percentuais, ou “puro”, sem exigir grandes alterações nos motores ciclo diesel. Esses ésteres podem ser produzidos através de vários métodos entre os quais podemos citar a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação de óleos vegetais com um álcool alquílico como metanol ou etanol, na presença de catalisadores que podem ser em fase homogênea ou heterogênea, que ajudem a promover a transformação total dos triglicerídeos em mono ésteres, para se obter um Biodiesel dentro das especificações de qualidade mínimas compatíveis com a vida útil dos motores que o utilizarão e com as especificações de qualidade internacionais.

[004] Conforme os referidos processos de preparação de biodiesel, para que se produza uma tonelada de biodiesel, é necessária uma tonelada de óleo vegetal, sendo que ao produto obtido (ésteres) são incorporados aproximadamente 0,12 toneladas de metanol ou 0,15 toneladas de etanol e

liberados 0,1 tonelada de glicerina. Esses volumes de álcool são relativos ao teor que é incorporado ao produto final, pois para que a reação se processe completamente, volumes maiores e variáveis deverão ser usados dependendo do processo empregado, do álcool em questão e da qualidade do óleo vegetal utilizado.

[005] O primeiro registro de uma patente visando a transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos ou etílicos através da reação de transesterificação catalítica com metanol ou etanol visando a sua utilização como combustível data de 31 de Agosto de 1937. Nessa patente Belga BE 422,877 foi descrita a transesterificação do óleo de palma africana (dendê) com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador para a produção de ésteres metílicos ou etílicos correspondentes, com o claro objetivo de serem usados como combustível conforme indicado no relatório descritivo e no título dessa patente (*Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*). Esse combustível, substituto do diesel de petróleo, hoje poderia ser chamado de “Óleo de Chavanne” em homenagem ao autor dessa brilhante idéia que faria possível a rodagem do primeiro ônibus com esse combustível já em 1938 na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica, conforme descrito junto com outros detalhes técnicos em dois artigos de 1942 e 1943 (Bull. Agric. Congo Belge 33:3-90, 1942 e Bull. Soc. Chim. 10:52-58, 1943).

[006] A partir de então, uma série de inovações tem sido descritas e patenteadas com o objetivo de melhorar os processos de produção e de refino ou de oferecer métodos melhores ou alternativos de produção desses produtos constituídos de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa e que somente na década de 80 começariam a ser chamados de Biodiesel a partir de um artigo Chinês, publicado por Wang em 1988 (Development of Biodiesel fuel. *Taiyang-neng Xuebao* 9, 434-436, 1988 e Chem. Abstr. 111, 26233, 1989).

[007] Outros trabalhos chineses da década de 40 do século pasado tem descrito a produção de “bio-gasolina” e “bioquerosene” a partir de óleos vegetais como o de Tunge e outros, porém através da técnica de craqueamento térmico ou catalítico, sendo uma técnica completamente diferente da transesterificação, conforme pode ser verificado nos artigos de Chang, C.-C e Wan, S.-W. “China’s motor fuels from Tung Oil”, Ind. Eng.

Chem. 39:1543-1548(1947). Chem. Abstr. 42:1037h(1948) e de Cheng, F.-W. "China Produces Fuels from vegetable Oils", Chem. Metall. Eng. 52:99(1945).

[008] O rápido crescimento da produção de biodiesel ao redor do mundo vem acompanhado ainda de dificuldades técnicas devido as variações das matérias primas utilizadas em cada região. Em relação a maioria dos processos conhecidos atualmente, existem fatores limitantes quanto a conversão total dos triglicerídeos nos ésteres metílicos ou etílicos desejados, que tem como consequência sérios problemas na purificação e refino do biodiesel em larga escala de forma contínua, necessitando de muitas operações unitárias e gerando muitos efluentes. Os catalisadores mais frequentemente usados na atualidade são álcalis como o hidróxido de sódio ou potássio ou ainda os alcoóxidos de sódio e muito raramente o de potássio, porém eles podem resultar na formação de sabões, impedindo particularmente o uso de óleos que apresentam conteúdo elevado de ácidos graxos livres pois resulta em uma maior dificuldade de separação das fases de biodiesel e glicerina. Além disso, o uso de catalisadores homogêneos na maioria das vezes dificulta ou impede a separação e a recuperação dos mesmos, na sua forma original, enquanto o uso de catalisadores heterogêneos tem sido descritos frequentemente como processos que requerem tempos de reação mais longos, altas pressões e altas temperaturas resultando em elevado consumo energético e nem sempre em razões elevadas de conversão como seria desejado para se obter um combustível economicamente viável e que seja de boa qualidade, tudo isso apesar da facilidade de recuperação e reutilização desses catalisadores.

[009] O requerente indica, a seguir, os documentos relevantes do estado da técnica relacionados com a matéria da presente invenção.

[010] Os catalisadores mais frequentemente usados são alcalinos e homogêneos como descrito nos documentos US 2,271,619, US 2,360,844, US 2,383,579, US 2,383,680, US 2,383,581, US 2,383,614, US 2,383,601, US 2,33,602, US 2,383,632, US 2,383,633, US 2,38,596 e US 5,730,029 que descrevem o uso de metóxido de sódio como catalisador alcalino na transesterificação de óleos vegetais com um álcool como o metanol, além de outros catalisadores como hidróxidos de sódio ou potássio e carbonatos de metais alcalino terrosos que também são citados. Apesar do documento de

Chavanne de 1937 citar o uso dos ésteres obtidos como combustíveis, as patentes usando os catalisadores alcalinos destacam os processos inventados ou outros usos para os mesmos produtos. No Brasil, a primeira patente de um processo de transesterificação foi descrita em 1980 através do documento PI-8007957 e utiliza hidróxido de sódio ou potássio para a realização da transesterificação desejada, com o objetivo de se obter os ésteres para uso como combustível. Além disso, o mesmo documento descreve a extração dos óleos vegetais diretamente do grão utilizando um álcool como solvente.

[011] O documento PI0104107-0 revela um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal (óleo de soja degomado, ou residual de fritura), através da reação química com o álcool etílico anidro ou hidratado transformando-o em ésteres etílicos (biodiesel) e, por consequência, com propriedades físico-químicas similares ao do óleo diesel convencional. Essa invenção envolve duas reações de transesterificação: a primeira, em presença do catalisador alcóxido metálico; e a segunda, em presença do catalisador ácido sulfúrico e cloreto de sódio.

[012] O documento US 4,164,506 revela um método de produção de ésteres de ácidos graxos e álcoois alquílicos através da esterificação em duas etapas de ácidos graxos com álcoois de cadeia curta em quantidades maiores que a de solubilidade nas gorduras, em presença de um catalisador ácido. Os documentos US 4,695,411 e US 4,698,186 também descrevem métodos de produção de biodiesel utilizando esterificação, em duas etapas, de ácidos graxos livres empregando catalisadores ácidos e ainda, sob condições muito drásticas como 10 a 12 horas a uma temperatura que varia de 100 a 120 °C, ou seja, em sistemas pressurizados.

[013] A formação de biodiesel usando reações sob catálise alcalina e mesmo ácida, com metanol, são reações bi-fásicas e é conhecido que se processam lentamente pois ocorrem somente na fase metanólica. A baixa concentração do material graxo no metanol torna essas reações lentas causando uma demora no início da reação que se acelera a medida que a concentração aumenta porém diminui na sequência, tendendo a parar completamente. No caso da transesterificação, esse problema tende a se agravar se o conteúdo de ácidos graxos livres for elevado, pois os mesmos serão transformados em sabão formando emulsões, aumentando assim o

tempo reacional e baixando o rendimento. Como consequência disso, muitos autores tem realizado trabalhos na tentativa de melhorar os processos de produção de biodiesel.

[014] Na tentativa de minimizar os problemas de solubilidade, os documentos US 6,712,867 e US 6,642,399 discutem a transesterificação de triglicerídeos com um álcool e uma base como catalisador em uma solução (reação em uma única fase) pelo uso de um co-solvente a temperatura abaixo do ponto de ebulição da solução. O álcool usado pode ser metanol ou etanol ou misturas deles. O volume do co-solvente usado permite a formação de uma única fase reacional e pode ser selecionado entre um grupo formado por tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, éter etílico, diisopropil éter e metil, terc-butil éter. O inconveniente desta técnica é a necessidade de equipamentos adequados e caros, além de cuidados redobrados para se trabalhar em larga escala com solventes voláteis, inflamáveis e caros.

[015] Outro trabalho que tem despertado a curiosidade através das patentes depositadas, envolve a produção de biodiesel “in situ” ou seja, trabalhando diretamente com as sementes ou frutos, eliminando a necessidade de extração e refino do óleo vegetal. O documento US 2003/0229237 depositado em 1 de abril de 2003, por Michael Haas e colaboradores descreve o primeiro uso da soja na forma de flocos (Laminas) na reação com metanol ou etanol na presença de hidróxido de sódio como catalisador para a produção de biodiesel. Outros dois documentos posteriores descrevem processos semelhantes, o primeiro US 2005/0020842 de Haas e Colaboradores empregando soja mais uma vez, enquanto o segundo US 2005/0011112 de Carlos Khalil e colaboradores, descreve o emprego preferencialmente de grãos de mamona (Castor beans) e etanol. Porém, o método “in situ” não tem sido aplicado em escala industrial devido à falta de viabilidade técnica e econômica como consequência da falta de equipamentos adequados aos processos para produção industrial em larga escala e também porque exige o uso de volumes de álcool e quantidades de catalisadores bem superiores àqueles usados nos processos convencionais.

[016] Ainda, o requerente indica, a seguir, documentos que descrevem métodos de produção de biodiesel metílico e etílico por transesterificação e esterificação sob catálise heterogênea.

[017] O documento WO 2006/111997 trata da reação de esterificação de ácidos graxos empregando cobre metálico como catalisador suportado em Al_2O_3 , SiO_2 ou TiO_2 , a temperaturas em torno de 200 °C, conseqüentemente sob pressão, além de realizar a redução do número (índice) de iodo através da hidrogenação catalítica. Nada sobre a transesterificação direta de triglicerídeos nos ésteres correspondentes é descrito nesse documento. No caso de se desejar transformar óleos ou gorduras nos ésteres correspondentes, este processo apresenta a desvantagem de requerer duas etapas reacionais, uma vez que seria necessário primeiro hidrolisar os triglicerídeos, formando ácidos graxos livres, para em uma segunda etapa serem esterificados com o uso do cobre/ Al_2O_3 ou cobre/ SiO_2 como catalisador heterogêneo

[018] O documento US 5,525,126 por Basu e colaboradores, discute a esterificação e transesterificação de óleos e gorduras usando como catalisador heterogêneo acetatos de bário e magnésio. O inconveniente deste procedimento é que ele somente é eficiente quando são usadas altas pressões (ao redor de 500 psi) e altas temperaturas (ao redor de 200 °C), condições experimentais que tornam o processo de esterificação e transesterificação pouco práticos e inviáveis desde o ponto de vista econômico para ser aplicado na produção de biodiesel em escala industrial.

[019] No documento US 6,878,837 de Bournay e Colaboradores do Institut Francais du Petrole é descrita a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina de alta pureza usando como catalisador heterogêneo o aluminato de zinco para promover a reação de transesterificação entre um óleo vegetal ou animal e o metanol. Este processo é descrito como sendo altamente sensível à presença de água, sendo que a invenção discute a forma de remover a água formada de forma a manter a umidade abaixo de um dado valor limite. Além dessa limitação, o uso de aluminato de zinco exige o emprego de temperatura e pressão elevadas.

[020] Os documentos PI 0406233 e US 2006/069274 descrevem o uso de CaO.MgO em pedras como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel usando óleos vegetais e álcool etílico hidratado através de um processo que envolve a hidrólise dos triglicerídeos em uma primeira etapa seguido de uma esterificação em uma segunda etapa. A reação ocorre a 60 °C e o etanol usado em excesso é recuperado hidratado.

[021] Outro tipo de catálise heterogênea usa lipases como catalisadores da reação de transesterificação entre óleos e metanol ou outros alcoóis. Contudo, os tempos reacionais são muito elevados e na maioria das vezes a conversão não supera os 95% conforme descrito no documento US 5,713,965 por Fogia e Colaboradores, fato que não permite a produção de biodiesel conforme as especificações internacionais.

[022] O documento US 7,138,536 descreve um processo geral de utilização de membranas para remoção de catalisadores sólidos, quando a reação for completa, nas reações de transesterificação ou esterificação em catálise heterogênea.

[023] O documento US 2005/0245405 descreve a utilização de resina de troca iônica ácida como catalisador heterogêneo para promover a esterificação de ácidos graxos livres em biodiesel, utilizando metanol, etanol, propanol e butanol.

[024] O documento WO 2005/063954 descreve a utilização de óxido de estanho alquílico para transesterificação e esterificação de triglicerídeos e ácidos graxos respectivamente, para produção de biodiesel, sob temperatura e pressão.

[025] O documento US 2003/0149289 descreve o uso de carbonato de cálcio e carbonato de zinco para transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel sob alta temperatura e pressão. Neste mesmo documento são mencionados os resultados negativos com o uso dos carbonatos de sódio e de potássio devido a provocarem isomerização das duplas ligações para se formar ésteres com duplas ligações conjugadas com o grupamento carbonílico, originando assim um produto com estrutura diferente do biodiesel que seria esperado pela simples transesterificação dos triglicerídeos sem que ocorresse nenhuma transformação estrutural adicional como é de praxe nos métodos convencionais.

[026] O documento US 2006/0149087 relata o uso de catalisadores ácidos sólidos em reações de transesterificação. Tais catalisadores são formados pela combinação de um grupo sulfúrico ou um componente metálico do grupo VI, como tungstênio ou molibdenio, na superfície de um óxido metálico cristalino. A presente invenção difere deste documento pelo fato dos catalisadores não apresentarem essa combinação de compostos.

[027] O documento WO 2007/059512 relata um processo de obtenção de transesterificação a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais empregando um álcool de cadeia curta em excesso e um catalisador onde a glicerina formada é removida do meio reacional, de forma contínua ou em batelada, de forma a favorecer a formação do éster. Semelhantemente à presente invenção, o inventor afirma que podem ser utilizados catalisadores heterogêneos, como por exemplo os metais de transição, os metais do grupo VIB, metais do grupo VIII, óxidos porosos inorgânicos como os zeolitos, metais alcalinos ou alcalino-terrosos e compostos derivados dos mesmos, em especial o uso de ferro níquel e platina. É dito ainda que o álcool deve estar em excesso em relação ao óleo, sendo que a proporção álcool:óleo deve estar na faixa de 3:1 a 40:1

[028] A presente invenção difere do estado da técnica no sentido de que a proporção utilizada é bem diferente da descrita. Ainda, nada é dito sobre sais de Cobre e/ou Vanádio utilizados como catalisadores.

[029] Vários dos métodos conhecidos para produção de biodiesel metílico ou etílico muitas vezes não promovem uma reação completa, permanecendo intermediários reacionais como monoglicerídeos e diglicerídeos que prejudicam drasticamente as etapas de purificação e refino do produto final, o que encarece o processo de produção em larga escala pelo incremento de operações unitárias e pelo tratamento de efluentes. Outro fator, diz respeito a utilização do etanol que na maioria dos processos de produção de biodiesel é utilizado em excesso e não pode ser reutilizado pelo fato da incorporação de água, sendo obtido na forma hidratada quando recuperado, o que torna necessária mais uma etapa operacional para a desidratação do mesmo.

[030] Considerando que ainda é necessário o aperfeiçoamento de alguns pontos dos processos para produção de biodiesel existentes, a presente invenção apresenta soluções para uma reação de transesterificação completa, a partir de óleos vegetais que podem ter elevado índice de acidez, se utilizando catalisadores eficientes e de baixo valor agregado, assim como a recuperação do álcool (etanol ou metanol) em excesso anidro, adequado para a reutilização em um processo contínuo ou mesmo em bateladas.

[031] O fato de não ser necessário processar previamente os óleos vegetais para eliminar os ácidos graxos livres ou outras impurezas, é uma

grande vantagem sobre outras técnicas do estado da arte, uma vez que em outros processos, os ácidos graxos, se presentes, provocariam emulsão, pois são transformados em sabão.

[032] O processo de produção de biodiesel empregado nesta invenção, pode ser em bateladas ou contínuo, empregando-se um reator de leito fixo ou de qualquer outro tipo que permita a retenção do catalisador, permitindo a passagem do líquido reacional através do catalisador livre ou adsorvido sobre uma superfície ou um sólido de suporte como SiO_2 ou Al_2O_3 e outros, possibilitando também o uso de reatores tubulares tipo colunas cromatográficas.

[033] O processo de preparação, produção e tratamento de biodiesel da presente invenção apresenta uma faixa de vantagens e características desejadas em um processo como este, tendo como resultado um produto com qualidade e quantidade otimizadas, algumas das quais são relatadas abaixo:

[034] O tempo reacional médio empregado nesta invenção quando a transformação é realizada a pressão normal (ambiente) varia de 1 a 9 horas, o que é altamente satisfatório, se comparado com os processos do estado da técnica que empregam catalisadores heterogêneos para promover a reação completa, ou seja, a conversão dos triglicerídeos nos ésteres correspondentes, pois na maioria dos casos eles requerem altas pressões e altas temperaturas além de longos tempos reacionais;

[035] Ainda, o álcool (metanol, etanol, propanol, butanol, amílico ou seus isômeros) recuperado no processo da presente invenção, diferente de outros processos do estado da técnica, é anidro, isento de umidade que é prejudicial em uma reação química de transesterificação (como ocorre no documento PI 0406233), para a transformação completa de triglicerídeos em biodiesel;

[036] A etapa de remoção do álcool (metanol, etanol, propanol, butanol, amílico ou seus isômeros) no presente processo, garante a separação da glicerina unicamente pela diferença de densidade e polaridade, sem a necessidade do uso de agentes indutores, não causando problemas de emulsificação, uma vez que não ocorre a formação de sabões, como ocorre em outros processos do estado da técnica; Embora no caso específico do uso do metanol, a separação espontânea possa ocorrer por simples decantação da

mistura contendo o total do álcool utilizado. Neste caso, observa-se que o catalisador encontra-se totalmente na fase glicerínica, sendo porém possível ainda recuperá-lo para utilização contínua ou em uma nova reação quando é adsorvido em Al_2O_3 , SiO_2 ou outros adsorventes.

[037] O processo de produção e tratamento do biodiesel da presente invenção, devido aos fatores descritos acima e ao fato de eliminarem a necessidade de tratamento prévio ou refino dos óleos vegetais empregados como matérias-primas, garantem a viabilidade econômica, uma vez que o processo de refino representa um percentual significativo do custo dos óleos vegetais empregados em outros procedimentos do estado da arte. A contribuição para a viabilidade econômica também passa pela simplificação do processo de produção e refino aqui apresentada, assim como pela qualidade e quantidade do produto final obtido através da presente invenção;

[038] O processo da presente invenção apresenta melhorias significativas sobre os processos existentes pois utiliza catalisadores de baixo custo e que podem ser recuperados e reutilizados para a produção de ésteres, por não exigir o uso de óleos neutros (previamente refinados), por não promover a reação de saponificação, não ocorrendo a conseqüente formação de sabões, por permitir a fácil separação dos ésteres da glicerina por gravidade como conseqüência da evaporação do álcool empregado, por permitir a reutilização desses álcoois posteriormente já que são recuperados de forma anidra, e por resultar na formação de biodiesel totalmente livre de ácidos graxos após a separação da fase glicerínica, viabilizando o processo

Objetivos da Invenção

[039] O processo da presente invenção apresenta melhorias significativas sobre os processos existentes pois utiliza catalisadores de baixo custo e que podem ser recuperados e reutilizados para a produção de ésteres, por não exigir o uso de óleos neutros (previamente refinados), por não promover a reação de saponificação, não ocorrendo a conseqüente formação de sabões, por permitir a fácil separação dos ésteres da glicerina por gravidade como conseqüência da evaporação do álcool empregado, por permitir a reutilização desses álcoois posteriormente já que são recuperados de forma anidra, e por resultar na formação de biodiesel totalmente livre de ácidos graxos após a separação da fase glicerínica, viabilizando o processo.

[040] A presente invenção descreve um processo de transesterificação compreendendo as etapas de:

a) reagir:

- um material rico em glicerídeos;
- pelo menos um álcool alifático C1-C5;
- pelo menos um catalisador heterogêneo escolhido do grupo que compreende CuCl, CuCl₂ e mistura dos mesmos.

b) separar as fases éster e glicerina;

A presente invenção pode conter opcionalmente as etapas de:

c.1) submissão do éster separado da etapa b) a uma nova reação conforme etapa a); ou

c.2) lavagem do éster separado;

[041] Em uma realização preferencial, o tempo de reação da etapa a) pode variar de 1 a 10 horas.

[042] Em uma realização preferencial, a pressão da reação da etapa a) pode variar entre 1,0 a 10 Kgf/cm², em especial de 1,0 Kgf/cm² a 3,0 Kgf/cm².

[043] Em uma realização preferencial, a temperatura da reação da etapa a) pode variar dentre 60°C a 110°C.

[044] Em uma realização preferencial, a razão álcool alifático C1-C5:material glicerídeo está compreendida na faixa que vai de 15 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo até 1000 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo.

[045] Em uma realização preferencial, a razão catalisador heterogêneo:material glicerídeo preferencialmente está compreendida na faixa que vai de 0,1 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo até 90 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo.

[046] Em uma realização preferencial, o catalisador heterogêneo compreende agentes adsorventes, dissecantes e/ou sequestrantes de compostos inorgânicos não ultrapassam uma proporção de 5% p/p em relação à massa total de óleo empregado.

[047] Em uma realização preferencial, a etapa de separação das fases éster e glicerina compreende o uso de temperaturas entre 50°C a 100°C. Preferencialmente, o álcool evaporado é condensado e reaproveitado.

[048] Em uma realização preferencial da presente invenção, a lavagem do éster separado compreende preferencialmente a lavagem com água para depois ser submetido à secagem por aquecimento sob pressão reduzida, ou alternativamente pode ser realizada a lavagem a seco usando adsorventes.

[049] É um adicional objeto da presente invenção uma etapa adicional de filtração para remoção do catalisador heterogêneo. Em especial, tal filtração pode ser realizada após a etapa a) ou após a etapa b).

[050] É um objeto adicional da presente invenção o uso do éster resultante do processo acima como biocombustível, em especial o biodiesel.

Descrição das Figuras

[051] A Figura 1 mostra o fluxograma do processo de transesterificação adaptado para a produção de biodiesel.

Descrição detalhada da invenção

[052] Os exemplos aqui descritos não tem o intuito de limitar o escopo da invenção, e sim somente de exemplificar uma forma preferida de realizar a invenção. Qualquer outra forma de realização semelhante e/ou equivalente deve ser interpretada como dentro do escopo da invenção.

[053] Para efeitos dessa invenção, as seguintes definições serão utilizadas:

Material Glicerídeo

[054] A expressão "material glicerídeo" diz respeito a óleos e/ou gorduras vegetais e/ou animais que contenha triglicerídeos e/ou diglicerídeos e/ou monoglicerídeos e/ou ácidos graxos livres. Os materiais glicerídeos úteis para a realização da invenção incluem, mas não se limitam a óleo de soja, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de canola, óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata* e/ou *Acrocomia totai mart*), óleo de palma (dendê), óleo de amendoim, óleo de pequi (*Cariocar brasiliensis* e/ou *Cariocar coriaceus*), óleo de ouricuri (*Syagrus coronata*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* e/ou *Jatropha marcocarpa*), demais gorduras vegetais e/ou animais, como por exemplo gorduras de frango, porco e/ou sebo bovino, incluindo-se também óleos e gorduras residuais de frituras.

[055] Adicionalmente, o "material glicerídeo" pode ser escolhido dentre óleos, neutros, ácidos, brutos, degomados, semi-refinados e/ou refinados,

proporcionando uma gama significativa de possibilidades de execução deste processo devido à sua versatilidade quanto à matéria prima empregada.

[056] O processo de transesterificação, e também de produção de biodiesel da presente invenção, devido ao fato de eliminar a necessidade de tratamento prévio ou refino dos óleos vegetais empregados como matérias primas, garantem a viabilidade econômica, uma vez que o processo de refino representa um percentual significativo do custo dos óleos vegetais empregados em outros procedimentos do estado da arte. A contribuição para a viabilidade econômica também passa pela simplificação do processo de produção e refino aqui apresentada, assim como pela qualidade e quantidade do produto final obtido através da presente invenção.

[057] Na proposta desta invenção, a presença de ácidos graxos livres na matéria prima selecionada não interferem na reação de transesterificação, nem na separação das fases, nem no refino do biodiesel; Os ácidos graxos ainda presentes na reação podem ser esterificados produzindo biodiesel na mesma etapa de transformação, embora o tempo reacional deva ser incrementado.

[058] Quando os ácidos graxos livres estão presentes em até 15% a transesterificação ocorre primeiro e de forma completa, sendo que os ácidos graxos livres são totalmente separados na fase glicerinosa.

[059] Para se obter os melhores resultados possíveis, o teor de umidade da matéria prima deve ser reduzido da forma usual (sob vácuo e temperatura ou por qualquer outro meio disponível), recomendando-se o controle por Karl Fischer da umidade da matéria prima utilizada para se obter resultados sempre reprodutíveis, porém experimentos contendo até 3.000 ppm de água tem sido realizados com resultados positivos.

Álcool alifático C1-C5

[060] A expressão “álcool alifático C1-C5” diz respeito a álcoois de cadeia curta, com até cinco átomos de carbono, escolhidos do grupo que compreende metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, amílico e/ou seus isômeros e mistura dos mesmos.

[061] Adicionalmente, o álcool utilizado no presente processo deve ser anidro, uma vez que a água pode comprometer o rendimento do processo de transesterificação.

[062] O álcool utilizado no presente processo pode ainda ser oriundo da condensação do álcool em excesso evaporado durante a etapa de separação das fases éster e glicerina.

[063] Ainda, o álcool (Metanol, Etanol, Propanol, Butanol, amílico ou seus isômeros) recuperado no processo da presente invenção, diferente de outros processos do estado da técnica, é anidro, isento de umidade que é prejudicial em uma reação química de transesterificação (como ocorre no documento brasileiro PI0406233), para a transformação completa de triglicerídeos em biodiesel.

[064] Assim, o álcool (Metanol, Etanol, Propanol, Butanol, amílico ou seus isômeros) recuperado se encontra livre de água, o que permite sua reutilização em uma nova reação química de forma contínua, reduzindo-se os gastos com matéria-prima, permitindo competir economicamente com o diesel de petróleo.

Catalisador Heterogêneo

[065] A expressão "catalisador heterogêneo" diz respeito catalisadores em fase sólida, em especial a sais de cobre como o CuCl, CuCl₂ e mistura dos mesmos.

[066] O catalisador heterogêneo utilizado no presente processo pode ainda ser oriundo de etapas prévias de filtração do mesmo processo, ou seja, ser reciclado.

[067] Adicionalmente, os sais de cobre podem estar associados a agentes adsorventes, dissecantes e/ou agentes sequestrantes de substâncias inorgânicas e orgânicas.

[068] Exemplos de agentes dissecantes incluem, mas não se limita a Al₂O₃. Sua função, além de suportar o catalisador na fase sólida, é de adsorver moléculas de água que podem ocasionalmente se formar durante a etapa reacional.

[069] Exemplos de agentes sequestrantes/adsorventes de substâncias inorgânicas orgânicas, incluem, mas não se limitam a SiO₂. Sua função, além de suportar o catalisador na fase sólida, é de sequestrar qualquer substância inorgânico solúvel, em especial os compostos de cobre solúveis, de forma a impedir a sua saída da fase sólida, favorecendo assim sua reciclagem e seu reaproveitamento.

[070] Em um modo preferido da invenção, os agentes adsorventes, dissecantes e/ou sequestrantes de compostos inorgânicos não ultrapassam uma proporção de 5% p/p em relação à massa total de óleo empregado.

Processo de Transesterificação

[071] O processo de transesterificação da presente invenção compreende as etapas de:

a) reagir:

- um material rico em glicerídeos;
- pelo menos um álcool alifático C1-C5;
- pelo menos um catalisador heterogêneo;

b) separar as fases éster e glicerina;

A presente invenção pode conter opcionalmente as etapas de:

c.1) submissão do éster separado da etapa b) a uma nova reação conforme etapa a); ou

c.2) lavagem do éster separado com água;

[072] Em relação a etapa a), os termos "material glicerídeo", "álcool alifático C1-C5" e "catalisador heterogêneo" são compreendidos conforme descrição acima. Adicionalmente, esta etapa deve obedecer a diversos critérios tais como:

a.1) Tempo de Reação

[073] O tempo de reação adequado é aquele que permite uma conversão, parcial ou total, do material glicerídeo em ésteres. O tempo de reação é dependente da pressão utilizada no meio reacional. Para pressões atmosféricas ($1,03 \text{ Kg/cm}^2$) o tempo de reação pode variar de 1 hora até 9 horas, dependendo da quantidade de conversão desejada.

a.2) Pressão

[074] A pressão utilizada nessa etapa pode variar dentre valores que vão de $1,0 \text{ Kg/cm}^2$ a 10 Kg/cm^2 , em especial de $1,0 \text{ Kg/cm}^2$ a $3,0 \text{ Kg/cm}^2$. A pressão elevada reduz consideravelmente o tempo de reação.

a.3) Temperatura

[075] A temperatura utilizada nesta etapa pode variar dentre valores que vão de 60°C a 110°C, em especial a temperatura é de 100°C.

a.4) Razão álcool alifático C1-C5:material glicerídeo

[076] A quantidade de álcool alifático C1-C5 utilizado depende da quantidade de material glicerídeo usado. A razão álcool alifático C1-C5:material glicerídeo preferencialmente está compreendida na faixa que vai de 15 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo até 1000 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo.

[077] Em especial, uma razão que varia de 150 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo até 1000 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo é indicada para um material que não sofreu uma transesterificação prévia, enquanto uma razão que varia de 15 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo até 100 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicerídeo é indicada para um material que já sofreu uma transesterificação prévia.

a.5) Razão material glicerídeo:catalisador heterogêneo

[078] A quantidade de catalisador heterogêneo utilizado depende da quantidade de material glicerídeo usado. A razão catalisador heterogêneo:material glicerídeo preferencialmente está compreendida na faixa que vai de 0,1 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo até 90 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo.

[079] Em especial, uma razão que varia de 1 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo até 90 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo é indicada para um material que não sofreu uma transesterificação prévia, enquanto uma razão que varia de 0,1 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo até 9 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicerídeo é indicada para um material que já sofreu uma transesterificação prévia.

Etapa Adicional de Filtração

[080] O processo de transesterificação da presente invenção compreende uma etapa adicional de remoção do catalisador sólido, onde o emprego de uma filtração, que pode ser associada a um agente adsorvente,

garante a remoção completa do catalisador e de contaminantes que por ventura possam ter permanecido no produto resultante.

[081] O processo de produção de biodiesel empregado nesta invenção, pode ser em bateladas ou contínuo, empregando-se um reator de leito fixo ou de qualquer outro tipo que permita a retenção do catalisador, permitindo a passagem do líquido reacional através do catalisador livre ou adsorvido sobre uma superfície ou um sólido de suporte como SiO_2 ou Al_2O_3 e outros, possibilitando também o uso de reatores tubulares tipo colunas cromatográficas.

Etapa de Separação de Fases

[082] Em relação a etapa b) a separação de fases entre o ester formado e a glicerina compreende o uso de diversas técnicas, que podem ser usadas em conjunto, em sequencia ou separadamente.

[083] Uma dessas técnicas é o emprego de temperaturas com valores entre 50°C a 100°C. Esses valores elevados de temperatura permitem a evaporação do álcool alifático C1-C5 que não foi utilizado na etapa a), mas ainda assim é necessário estar presente para que se obtenha os melhores resultados. Pode-se ainda combinar valores de temperatura entre 50°C e 100°C com pressão reduzida, de forma a maximizar a evaporação do álcool.

[084] Neste caso, pode-se utilizar tanque confeccionado com os mais diversos materiais (aço inox, aço carbono, etc.) equipado com resistência elétrica ou serpentina para aquecimento acoplado a uma caldeira geradora de vapor ou para aquecimento usando qualquer outro fluido que permita transferência térmica. Este tanque será submetido à pressão normal ou alternativamente sob pressão reduzida através do uso de uma bomba de vácuo, beneficiando, além da evaporação do álcool, o tempo reacional da transesterificação. Será utilizado também um condensador acoplado, usando um sistema adequado para resfriamento e coleta do álcool (Metanol, Etanol, Propanol, Butanol, amílico ou seus isômeros) para reutilização. O armazenamento do álcool deve ser feito em local livre de umidade para posterior reutilização de forma continua ou em batelada.

[085] A etapa de remoção do álcool (Metanol, Etanol, Propanol, Butanol, amílico ou seus isômeros) no presente processo, garante a separação da glicerina unicamente pela diferença de densidade e polaridade, sem a necessidade do uso de agentes indutores, não causando problemas de

emulsificação, uma vez que não ocorre a formação de sabões, como ocorre em outros processos do estado da técnica. No caso específico do uso do metanol, a separação espontânea pode ocorrer por simples decantação da mistura contendo o total do álcool utilizado. Neste caso, observa-se que o catalisador encontra-se totalmente na fase glicerínica, sendo porém possível ainda recuperá-lo para utilização contínua ou em uma nova reação quando é adsorvido em Al_2O_3 , SiO_2 ou outros adsorventes.

[086] Portanto, a etapa de separação da glicerina no presente processo, pode ainda ocorrer por decantação, ou pode ser acelerada se desejado pela ação de sistemas de coalescência, centrifugação ou até de agentes indutores. A glicerina obtida neste processo carrega consigo todas as impurezas e os ácidos graxos que possam estar presentes na mistura reacional.

[087] Além disso, em função de não ocorrer a formação de água durante a transesterificação torna-se possível a fácil reutilização do álcool na sua forma anidra (Metanol, Etanol, propanol, butanol ou amílico. Preferencialmente etanol ou metanol), o que é um fator importante para a redução dos custos de processo uma vez que ele é usado em excesso e precisa ser recuperado e reutilizado.

[088] O uso de centrifugas e agentes indutores (indução química) para processar a separação de fases no processo da presente invenção, pode ser usado como uma simples opção, resultando de qualquer maneira, em elevados rendimentos reacionais e operacionais quando consideramos os triglicerídeos de partida somados à significativa vantagem de não ser necessário tratar (neutralizar ou refinar) previamente os óleos vegetais para eliminar impurezas e ácidos graxos livres, pois a presença destes não influencia a reação química de transesterificação do presente processo, obtendo-se assim um alto rendimento.

[089] Pelo fato do meio não ser alcalino, não há formação de sabões, o que dificultaria a separação da glicerina, como ocorre quando catalisadores alcalinos convencionais são utilizados. Deste modo, os ácidos graxos livres na presente invenção permanecem inalterados, e em função da sua elevada polaridade e das condições do processo, são totalmente removidos da fase do biodiesel, saindo juntamente com a glicerina na etapa de separação que também ocorre muito facilmente.

[090] Portanto, o processo de separação por decantação, induzida pela remoção do álcool (Metanol, Etanol, Propanol, Butanol, amílico ou os isômeros deles) em excesso, se reveste de especial importância, pois aliado a uma transformação total dos triglicerídeos presentes (mesmo na presença de ácidos carboxílicos livres), permite a separação dos ésteres em uma fase superior e glicerina/ácidos graxos em uma fase inferior, e ainda garante a reutilização do álcool no processo. A separação dos ácidos graxos da fase superior que contém os ésteres não precisa da ação de nenhum processo químico ou de alguma operação química ou física adicional.

[091] Após as etapas de remoção do catalisador (filtração simples ou auxiliada pela ação de agentes de adsorção), evaporação do álcool e a separação da glicerina, a etapa seguinte é a remoção de qualquer intermediário formado que possa ser considerado um contaminante, como e o caso de monoglicerídeos e diglicerídeos.

[092] Neste sentido, a presente invenção inclui o processo de uma segunda transesterificação, quando necessário, para conversão dos monoglicerídeos e diglicerídeos em ésteres, através da utilização dos mesmos catalisadores em fase heterogênea e reutilizando o mesmo álcool da reação anterior (primeira transesterificação), aumentando o rendimento da produção de biodiesel.

[093] Uma vez que a reação de transesterificação tenha sido satisfatória, o biodiesel já separado da glicerina passa por lavagem com água para depois ser submetido a secagem por aquecimento sob pressão reduzida ou simplesmente passar por um processo de adsorção e filtração com sílica como descrito no documento brasileiro PI 0502795-0.

[094] Após a remoção do álcool e decantação da glicerina, o biodiesel produzido, é separado, então lavado com água para depois ser submetido à secagem por aquecimento sob pressão reduzida (vácuo);

Característica do ester formado – Biodiesel

[095] Com a realização do processo da presente invenção, obtém-se uma taxa de conversão superior de 97 a 99 % e o grau de pureza elevado do biodiesel em função do arraste dos contaminantes mais polares junto com a fase glicerínica, facilita significativamente o enquadramento do biodiesel assim

obtido nas especificações de qualidade europeias (EN 14214), americanas (ASTM 6751D) e brasileiras (ANP 42).

EXEMPLO 1

[096] Exemplo de uma transformação do óleo vegetal em biodiesel usando o procedimento descrito na presente invenção.

[097] Ex: 100g óleo de soja, 100 mL de etanol anidro e 4g CuCl_2 .

[098] Reação livre de triglicerídeos em 9 horas, sem a formação de mono e diglicerídeos como intermediários.

[099] 4% de catalisador puro CuCl ou CuCl_2 (não foi associado a adsorventes), 9 horas de reação em refluxo a 100 °C e a pressão atmosférica.

[100] A proporção de massa de óleo (100 g) e volume de álcool (100 mL) sempre mantiveram-se fixas variando a quantidade de catalisador. Quando se utilizou 3% de catalisador, o tempo reacional foi comprometido, isto é, a reação não estava completa em 9 horas. Quando se utilizou 5%, a reação apresentou o mesmo desenvolvimento do que quando se utilizou 4%. Ainda, quando se utilizou um excesso de catalisador (20%), o tempo reacional foi comprometido, de modo que em 9 horas a reação não estava completa.

Reivindicações

1. Processo de transesterificação caracterizado por compreender as etapas de:

a) reagir:

- um material escolhido do grupo que compreende óleos e/ou gorduras vegetais e/ou animais que contenha triglicerídeos e/ou diglicerídeos e/ou monoglicerídeos e/ou ácidos graxos livres;

- pelo menos um álcool alifático C1-C5;

- pelo menos um catalisador heterogêneo escolhido do grupo que compreende CuCl, CuCl₂ e mistura dos mesmos;

b) separar as fases éster e glicerina; e

c.1) submeter o éster separado da etapa b) a uma nova reação conforme etapa a); ou

c.2) lavar do éster separado em b);

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo tempo de reação da etapa a) variar de 1 hora a 10 horas.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela pressão da reação da etapa a) variar de 1,0 Kgf/cm² a 10,0 Kgf/cm².

4. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela pressão da reação da etapa a) variar de 1,0 Kgf/cm² a 3,0 Kgf/cm².

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela temperatura da reação da etapa a) variar de 60°C a 110°C.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material rico em glicerídeo ser escolhido do grupo que compreende óleo de soja, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de canola, óleo de macaúba, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de pequi, óleo de ouricuri, óleo de pinhão manso, gorduras de frango, porco e/ou sebo bovino, óleos e/ou gorduras residuais de frituras e mistura dos mesmos.

7. Processo, de acordo com as reivindicações 1 e 6, caracterizado pelo material glicerídeo ser escolhido do grupo que compreende óleos neutros, ácidos, brutos, degomados, semi-refinados e/ou refinados.

8. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 6 e 7, caracterizado pelo material rico em glicerídeo conter até 3.000 ppm de água.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo álcool alifático C1-C5 ser escolhido do grupo que compreende metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, amílico e/ou seus isômeros e mistura dos mesmos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo álcool alifático C1-C5 ser anidro.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador heterogêneo estar associado a agentes adsorventes, dissecantes, sequestrantes de substâncias inorgânicas e orgânicas, e mistura dos mesmos.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo agente dissecante ser Al_2O_3 .

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo agente sequestrante de substâncias inorgânicas e orgânicas ser SiO_2 .

14. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 11, 12 e 13, caracterizado pelo fato dos agentes adsorventes, dissecantes e sequestrantes de substâncias inorgânicas e orgânicas possuírem uma concentração que varia de 0% até 5% p/p em relação à massa total de óleo empregado.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão álcool alifático C1-C5:material glicérido estar compreendida na faixa que vai de 15 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicérido até 1000 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicérido.

16. Processo, de acordo com as reivindicações 1 e 15, caracterizado pela razão álcool alifático C1-C5:material glicérido estar compreendida na faixa que vai de 150 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicérido até 1000 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicérido durante a etapa a) do processo.

17. Processo, de acordo com as reivindicações 1 e 15, caracterizado pela razão álcool alifático C1-C5:material glicérido estar compreendida na faixa que vai de 15 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicérido até 100 g álcool C1-C5 por 1000 g material glicérido durante a etapa c.1) do processo.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão catalisador heterogêneo:material glicérido estar compreendida na faixa que

vai de 0,1 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicérídeo até 90 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicérídeo.

19. Processo, de acordo com as reivindicações 1 e 18, caracterizado pela razão catalisador heterogêneo:material glicérídeo estar compreendida na faixa que vai de 1,0 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicérídeo até 90 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicérídeo durante a etapa a) do processo.

20. Processo, de acordo com as reivindicações 1 e 18, caracterizado pela razão catalisador heterogêneo:material glicérídeo estar compreendida na faixa que vai de 0,1 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicérídeo até 9,0 g catalisador heterogêneo por 1000 g material glicérídeo durante a etapa c.1) do processo.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender uma etapa adicional de filtração.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela filtração ocorrer entre as etapas a) e b).

23. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela filtração ocorrer entre as etapas b) e c.1).

24. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pela filtração ocorrer entre as etapas b) e c.2).

25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa b) compreende o emprego de temperaturas que variam de 50°C a 100°C, centrífugas e/ou agentes indutores.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por utilizar adicionalmente pressão reduzida.

27. Processo, de acordo com as reivindicações 25 ou 26, caracterizado pelo álcool evaporado ser condensado e opcionalmente, reaproveitado no processo.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de lavagem c.2) compreender:

- a) lavagem com água;
- b) secagem por aquecimento e/ou pressão reduzida;

- c) adsorção e filtração com sílica;
- d) misturas das etapas a), b) e/ou c).

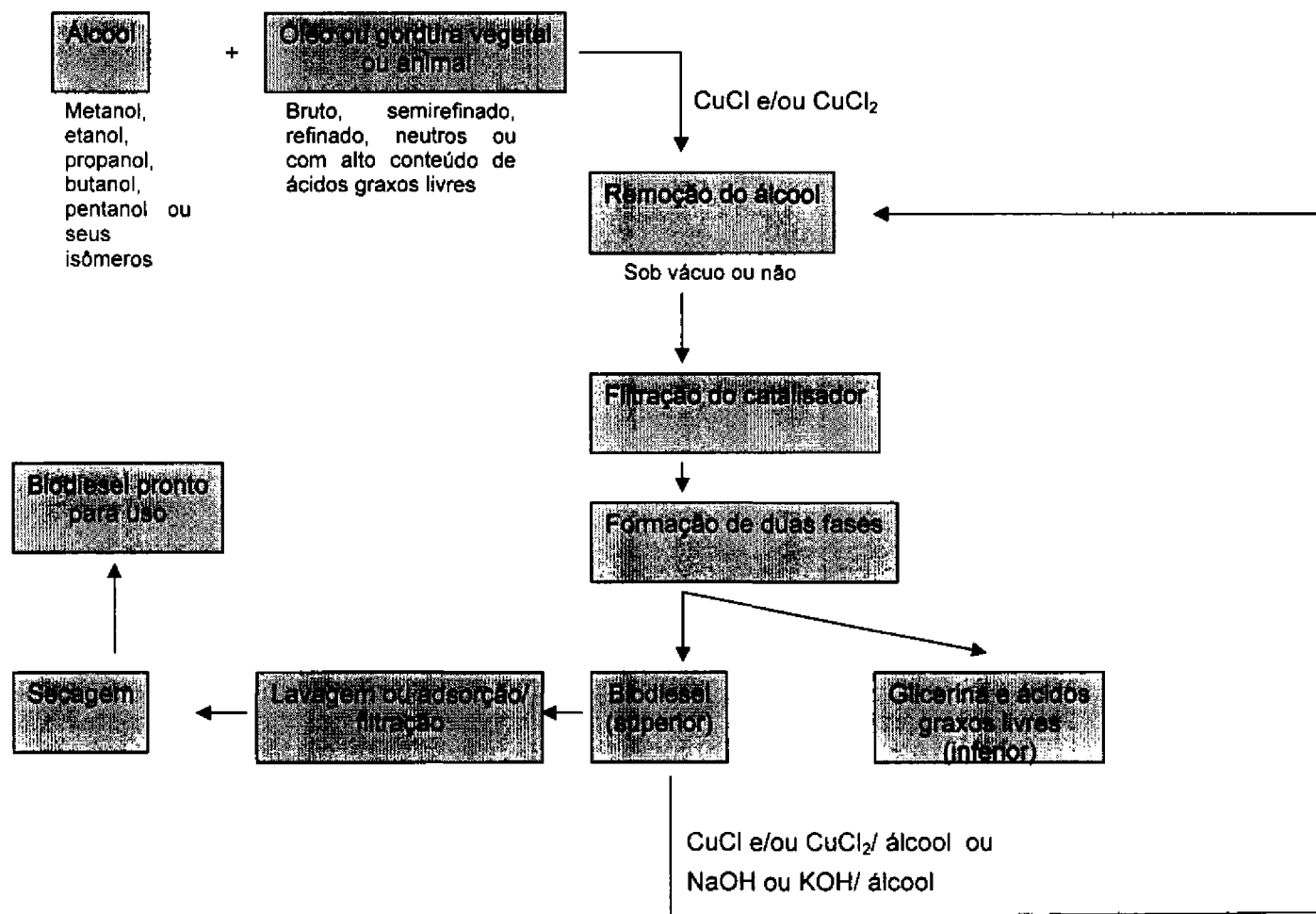


FIGURA 1