



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

(21) **PI 1003366-1 A2**

(22) Data de Depósito: 03/09/2010
(43) Data da Publicação: 29/05/2012
(RPI 2160)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 21/04
B01J 23/06
C07C 67/02
B01J 37/00

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS E DE GLICERINA A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ALCOÓIS COM O AUXÍLIO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO NA PRESENÇA DE ÁGUA EM TEOR CONTROLADO

(30) Prioridade Unionista: 11/09/2009 FR 09/04.349,
15/07/2010 FR 10/02.971

(73) Titular(es): IFP Energies Nouvelles

(72) Inventor(es): Sylvie Maury, Veronique Pugnet, Vincent Coupard

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS E DE GLICERINA A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ALCOÓIS COM O AUXÍLIO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO NA PRESENÇA DE ÁGUA EM TEOR CONTROLADO. A presente invenção refere-se a um processo de preparação de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono e de glicerina a partir de um óleo vegetal ou animal, neutro ou ácido, virgem ou reciclado, com monoalcoóis de 1 a 18 átomos, na presença de um catalisador aluminato de zinco e na presença de um teor controlado em água que permite obter diretamente, em uma ou várias etapas, um éster utilizável como carburante ou combustível e uma glicerina de pureza melhorada que contém um teor abaixado em éteres.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS E DE GLICERINA A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ALCOÓIS COM O AUXÍLIO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO NA PRESENÇA DE ÁGUA EM TEOR CONTROLADO".

Domínio da Invenção

A presente invenção é relativa a um novo processo de preparação de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos e de glicerina a partir de corpos graxos de origem vegetal ou animal por catálise heterogênea.

A reação principalmente visada é uma transesterificação realizada de acordo com o esquema I abaixo eventualmente acoplada a reações, realizadas de acordo com o esquema II abaixo.

Esquema I:

1 triglicerídeo + 3 alcoóis $\rightleftharpoons$ 3 ésteres de corpo graxo + 1 glicerina

Esquema II:

1 Ácido graxo + 1 álcool $\rightleftharpoons$ 1 éster de ácido graxo + 1 água

1 Ácido graxo + 1 glicerina $\rightleftharpoons$ 1 glicerídeo de ácido graxo + 1 água

Em certas condições de operação e na presença de catalisadores que contêm sítios ácidos de Brønsted as reações seguintes podem ocorrer:

Esquema III:

1 glicerol + 1 álcool $\rightarrow$ 1 éter de glicerol + 1 água

1 glicerol + 1 glicerol $\rightarrow$ 1 éter de diglicerol + 1 água

1 álcool + 1 álcool $\rightarrow$ 1 éter + 1 água

Não existem atualmente especificações sobre o teor em éteres da glicerina para as aplicações industriais. No entanto, se for considerado valorizar a glicerina pura obtida graças ao processo descrito na patente FR 2 838 433 em aplicações farmacêuticas ou agroalimentares, é necessário limitar ao máximo o teor em éteres desse produto.

Técnica anterior

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

No caso do carburante Diesel, que constitui hoje uma aplicação maior dos ésteres de corpos graxos, um certo número de especificações foi estabelecido do qual a lista, os limites e os métodos fazem parte da norma EN 14214 (2003) aplicável atualmente na Europa. O éster deve conter pelo menos 96,5% em massa de ésteres, no máximo 0,8% em massa de monoglicerídeos, no máximo 0,2% em massa de diglicerídeos e no máximo 0,2% em massa de triglicerídeos, poucos ácidos graxos livres (índice de ácido < 0,5 mg de KOH por g), que podem ser corrosivos, menos de 0,25% em massa de glicerina ligada e livre e metais somente no estado de traços. Isso implica um protocolo preciso para obter a pureza desejada.

Quando se fabrica um éster a partir de óleo ou de gordura e de monoálcool, forma-se automaticamente, de acordo com a natureza do óleo empregado no início, de 10 a 15% em massa de um coproduto, que é a glicerina. Essa glicerina pode ser valorizada em diversas aplicações, mas necessita previamente ser purificada (eliminação dos metais, sais, água). A fim de atingir essa pureza, uma bidestilação sob vácuo é com frequência necessária.

Em suma, a maior parte dos processos comerciais de fabricação de ésteres chega bastante facilmente a produtos brutos (ésteres e glicerina), que é preciso no entanto purificar de modo aprofundado por diversos tratamentos que oneram finalmente o preço da transformação.

É conhecido fabricar ésteres metálicos pelas vias clássicas da catálise homogênea com catalisadores solúveis, como a soda ou o metilato de sódio, fazendo-se reagir um óleo neutro e um álcool como o metanol (por exemplo JAOCs 61, 343-348 (1984)). Só se chega, no entanto, a um produto puro utilizável como carburante e uma glicerina nas normas depois de etapas muito numerosas. De fato, a glicerina obtida é poluída pelos sais al-

calinos ou pelos alcoolatos, de modo que a instalação de purificação da glicerina seja quase tão custosa quanto aquela que permite a fabricação do éster.

Os processos por catálise heterogênea oferecem a vantagem de
5 produzir ésteres e glicerina isentos de catalisador e, portanto, fáceis de purificar. No entanto, é com frequência difícil obter de modo econômico ao mesmo tempo um éster e uma glicerina de grande pureza. O inconveniente dos processos heterogêneos é que eles necessitam que se trabalhe em condições de pressão e de temperatura mais severas do que os processos
10 homogêneos. Isso favorece reações secundárias tais como as reações de desidratação intermoleculares entre as funções alcoóis dos reagentes e produtos mencionados no Esquema III.

É raramente feita menção da formação de éteres nos processos de transesterificação de um corpo graxo por um álcool, exceto na patente
15 EP 0 198 243 que trabalha em alta temperatura com catalisadores alumínicos de caráter ácido. Esses éteres se formam por reação de desidratação intermolecular entre 2 alcoóis, seja o álcool reagente, seja o glicerol formado (ver o Esquema III). A patente EP 0 198 243 menciona a formação de éteres na glicerina em porcentagem elevada (85% para temperaturas de transesterificação de 250°C). A qualidade da glicerina pode, portanto, se encontrar
20 degradada em alta temperatura. No caso em que se deseja obter uma glicerina de qualidade elevada, é, portanto, necessário controlar a formação desses produtos de degradação dos alcoóis.

A síntese de éteres de glicerol foi estudada (Clacens J.-M.,
25 Pouilloux Y. & Barrault J., Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General* **227**, 181-190 (2002)) a temperaturas superiores a 200°C em catalisadores básicos, o objetivo sendo sintetizar di ou trigliceróis.

A síntese de éteres de glicerol pela reação entre o glicerol e diversos alcoóis (Gu Y., Azzouzi A., Pouilloux Y., Jerome F., Barrault J., Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals, *Green Chemistry*, 2008, 10,
30

164-167) foi estudada, nesse caso essas reações são catalisadas por sólidos ácidos de Brønsted a temperaturas < 100°C.

No entanto, esse fenômeno foi raramente estudado nas reações de transesterificação e a grande maioria dos estudos se focaliza no rendimento e na qualidade do éster. O objetivo desta invenção é minimizar a formação de éteres mesmo nos processos de transesterificação em temperaturas moderadas ($\approx 150^\circ\text{C}$).

A influência do teor em água sobre os rendimentos de transesterificação foi estudada na literatura. A patente FR 2 752 242 menciona notadamente o efeito da água que favorece a formação de ácidos graxos por hidrólise dos ésteres. A patente FR 2 838 433 no que lhe concerne apresenta um exemplo que mostra que em um processo contínuo, teores em água na carga superiores a 1500 ppm em peso acarretam uma ligeira baixa do rendimento final em éster (1 ponto) na segunda etapa de reação (acabamento da transformação dos glicerídeos depois de evaporação e separação da glicerina e da fase éster), prejudicial à rentabilidade do processo. No entanto, o impacto do teor em água do meio sobre a qualidade da própria glicerina não é ensinado nessa patente. O objetivo desse processo é limitar ao máximo o teor em água formado durante a reação. Do mesmo modo, as patentes FR 2 752 242 e FR 2 838 433 não descrevem a influência da secagem do catalisador previamente a sua utilização no processo de transesterificação.

O estudo apresentado no artigo (Sreeprasanth P. S., Srivastava R., Srinivas D. & Ratnasamy P., Hydrophobic, solid acid catalyst for production of biofuels and lubricants. Applied catalysis A: General 314, 148-159 (2006)) mostra que na reação de transesterificação em sólidos ácidos de Lewis, a presença de água não tem nenhuma influência prejudicial sobre o catalisador visto que o rendimento em glicerol é mantido, em contrapartida, o rendimento em éster é ligeiramente deteriorado (mas não é quantificado) via a hidrólise que leva à formação de ácidos graxos.

Ebiura et al. (Ebiura T., Tsuneo Echizen, Akio Ishikawa, Kazuhito Murai & Toshihide Baba, Selective transesterification of tiolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a

solid-base catalyst. *Applied catalysis B: Environmental* **283**, 111-116 (2005)) no que lhes concerne não colocam em evidência efeito prejudicial da água sobre a atividade catalítica de catalisadores básicos tipo K_2CO_3 em alumina.

- 5 O estudo apresentado no artigo (Bilou E., Louloudi A. & Papayannakos N., The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seede Oil with Ethanol. *Chem. Eng. Technol.* **22**, 74 (1999)) no que lhe concerne coloca em evidência uma influência prejudicial da água sobre a cinética de transformação dos triglicerídeos do óleo de algodão pelo etanol.
- 10 Em todo o estado da técnica citado, para o qual a influência da água sobre a catálise em reator fechado é estudada, nenhuma menção é feita da formação de éteres nem de sua dosagem na glicerina, somente o rendimento em éster ou a conversão dos triglicerídeos é mencionada.

- De maneira surpreendente, os inventores descobriram que a a-
- 15 dição voluntária de uma quantidade de água conhecida no meio que emprega um catalisador heterogêneo ácido-básico, como o aluminato de zinco, e sendo moderadamente seco permitia abaixar o teor em éteres da glicerina ao mesmo tempo em que conserva um rendimento em ésteres elevado.

Descrição Detalhada da Invenção

- 20 A presente invenção descreve um processo de melhoria das patentes FR 2 752 242 e FR 2 838 433 para a preparação de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono e de glicerina, no qual se faz reagir um corpo graxo de origem animal ou vegetal com um monoálcool alifático que contém de 1 a 18 átomos
- 25 de carbono, de preferência, o metanol na presença de pelo menos um catalisador heterogêneo do tipo aluminato de zinco, por adição de uma quantidade controlada de água no meio de reação e que é utilizado um catalisador que foi submetido, depois de um tratamento térmico, a uma etapa de secagem que se limita a uma secagem ao ar a uma temperatura superior a 80°C.
- 30 A quantidade de água introduzida com as cargas dentro do reator está compreendida entre 1700 e 3000 ppm em relação à carga. Nessas condições, a quantidade de água formada durante a reação se torna desprezível em rela-

ção à quantidade de água acrescentada.

Corpo graxo

Os corpos graxos utilizados no processo da invenção correspondem a substâncias naturais ou elaboradas, de origem animal ou vegetal,
5 que contém majoritariamente triglicerídeos, correntemente agrupados sob os termos de óleo e de gorduras.

Entre os óleos utilizáveis, podem ser citados todos os óleos correntes, como os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de dendzeiro, de copra, de babaçu, de colza (antigo ou novo), de girassol (clássico
10 ou oleico), de milho, de algodão, os óleos de amendoim, de pourghère (*Jatropha curcas*), de rícino, de linho e de soldanela e todos os óleos provenientes, por exemplo, do girassol ou da colza por modificação genética ou hibridação ou ainda que provêm de algas.

É possível mesmo utilizar óleos de fritura, de esquartejamento,
15 óleos animais variados, como os óleos de peixe, de focas, de esquartejamento, o sebo, a banha, ou ainda as gorduras provenientes do tratamento das águas usadas e mesmo gorduras de aves, pois os ésteres fabricados a partir de certos alcoóis como o álcool etílico, isopropílico ou butílico, permitem ganhar mais de 10°C em ponto de escoamento e consequentemente
20 utilizar no início óleos mais saturados.

Entre os óleos utilizados, podem ainda ser indicados óleos perfeitamente modificados, por exemplo, por polimerização ou oligomerização, como por exemplo os "estandóleos" de óleo de linho, de girassol e os óleos vegetais soprados.

25 Os óleos utilizados são neutros ou ácidos, virgens ou reciclados.

A presença de ácido graxo nos óleos não é a priori prejudicial. No entanto, no caso de óleos com índice de ácido muito alto (próximo de 10 mg de KOH/g), uma das possibilidades é fazer preceder a reação de transesterificação por uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres
30 presentes, ou utilizando-se o mesmo álcool que aquele utilizado no processo de transesterificação na presença de um ácido forte como o ácido sulfúrico ou ácidos sulfônicos solúveis ou suportados (de tipo resinas Amberlyst 15®), ou

utilizando-se de preferência glicerina com o mesmo sistema catalítico que aquele empregado para a reação de transesterificação, para formar um éster de glicerol total ou parcial, em pressão atmosférica e de preferência sob vácuo e a temperaturas compreendidas entre 150 e 220°C. O objetivo sendo

5 de manter o índice de ácido de preferência inferior a 0,5 mg KOH/g de óleo.

Quando são utilizados óleos de fritura, que constituem uma matéria-prima muito barata para produzir um biodiesel, é necessário eliminar da mistura de reação os polímeros de ácidos graxos a fim de que a mistura de ésteres responda às especificações da norma EN 14214. O objetivo permanece o de manter o índice de ácido do óleo de preferência inferior a 0,5 mg

10 de KOH/g. De fato, a presença de ácidos graxos no meio pode acarretar reações de esterificação que produzem água demais, o que pode reduzir a pureza da fase glicerina coproduzida.

Álcool

15 A natureza do álcool empregado no processo desempenha um papel na atividade de transesterificação.

De uma maneira geral, é possível utilizar diversos monoalcoóis alifáticos que contêm, por exemplo, de 1 a 18 átomos de carbono, de preferência, de 1 a 12 átomos de carbono.

20 De modo ainda mais preferido, o metanol será utilizado.

O mais ativo é o álcool metílico. No entanto, o álcool etílico e os alcoóis isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e mesmo amílico, podem ser considerados. Alcoóis mais pesados tais como o álcool etil-hexílico ou o álcool láurico podem também ser utilizados.

25 Catalisador

O catalisador é preparado de acordo com o modo de operação seguinte:

O processo de preparação do catalisador utilizado na presente invenção compreende pelo menos as etapas seguintes:

30 a) malaxagem de pelo menos um óxido de zinco com alumina hidratada na presença de pelo menos um agente peptizante (ácido mineral ou orgânico),

- b) extrusão do produto obtido depois de malaxagem,
- c) tratamento térmico,
- d) eventualmente uma trituração tendo em vista uma conforma-

ção diferente da extrusão,

- 5 e) secagem depois do tratamento térmico, se limitando para isso a uma secagem ao ar a uma temperatura superior a 80°C.

O catalisador utilizado na presente invenção pode estar sob a forma de pó, de extrudados, de esferas ou de pastilhas.

- 10 Os compostos do zinco utilizados são escolhidos entre os óxidos de zinco comerciais ou preparados por precipitação de precursores do zinco.

- O precursor de alumina utilizado responde à fórmula geral $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. É possível em especial utilizar hidratos de alumina tais como a hidrargilita, a gibbsita, a bayerita, a boemita ou a pseudo boemita e os géis de alumina amorfa ou essencialmente amorfas. Uma mistura desses produtos sob qualquer combinação que seja pode ser também utilizada. É possível também empregar as formas desidratadas desses compostos que são constituídos de alumina em transição e que compreendem pelo menos uma das fases tomadas no grupo: rô, qui, eta, gama, capa, teta e delta, que se diferenciam essencialmente pela organização de sua estrutura cristalina.

- 20 De maneira preferida, o agente peptizante é escolhido entre o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o ácido acético e o ácido fórmico.

- A escolha do agente peptizante (sua quantidade, sua concentração, sua natureza) e as condições de malaxagem tais como a velocidade de agitação, a duração da malaxagem e perda ao fogo utilizada são parâmetros importantes.

A concentração em agente peptizante é de preferência compreendida entre 2 e 15% em peso, de modo mais preferido entre 4 e 10%.

- 30 A velocidade de rotação do braço do malaxador é inferior a 150 rpm de preferência compreendida entre 15 e 75 rpm.

A malaxagem é realizada em um misturador, durante um tempo de 5 a 75 min, de preferência entre 15 e 60 min.

A extrusão pode ser realizada, por exemplo, em uma extrusora de êmbolo, monoparafuso ou biparafuso utilizando-se qualquer tipo de fiação, por exemplo cilíndrica, trilobulada, quadrilobulada, canelada ou qualquer outra forma geométrica.

- 5 Os extrudados obtidos são submetidos a um tratamento térmico que consiste em uma secagem realizada a uma temperatura compreendida entre 40 e 150°C, e depois em uma calcinação a uma temperatura compreendida entre 300 e 1100°C.

Muito preferencialmente, a secagem é feita entre 70 e 120°C e a
10 calcinação entre 350 e 800°C.

Previamente a sua utilização no processo e depois da etapa de tratamento térmico, o catalisador é seco em um forno sob ar a uma temperatura superior a 80°C, de preferência superior a 100°C, mais preferencialmente entre 100 e 175°C, e isso de preferência durante um tempo compreendido
15 entre 12 e 24 horas. A perda ao fogo (PAF) do catalisador assim seco é superior a 2%, de preferência superior a 5%.

É importante que o catalisador utilizado no processo seja submetido a uma secagem moderada e não uma secagem profunda. Uma secagem moderada é uma secagem que se limita a uma secagem ao ar. De fato, uma secagem profunda do catalisador, tal como uma secagem com metanol, provoca adicionando-se água no meio de reação por ocasião da reação de transesterificação, uma degradação dos ésteres produzidos por hidrólise e, portanto, uma perda de rendimento.
20

Esse catalisador contém principalmente sítios básicos, mas também sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted. Os sítios ácidos de Brønsted são responsáveis nas condições de temperatura do processo pelas reações de degradação da glicerina. O objetivo da invenção é de limitar esse fenômeno sem perda de atividade notável na reação principal procurada.
25

Esse tipo de catalisador é compatível com uma utilização em modo descontínuo, em modo contínuo, em leito fixo ou com autoclaves e decantadores em série.
30

Condições de Operação da Reação de Transesterificação

O processo é operado a temperaturas compreendidas entre 130°C e 220°C, a pressões inferiores a 10 MPa, com um excesso de mono-álcool em relação à estequiometria corpo graxo/álcool. Depois de reação, evapora-se o excesso de álcool e separa-se a glicerina, de preferência por
5 decantação.

Geralmente, a reação pode ser operada de acordo com diferentes modos de realização.

Se empreender-se uma reação de modo contínuo, será possível trabalhar com várias autoclaves e decantadores. Na primeira, é realizada
10 uma conversão parcial na maior parte das vezes inferior a 90% e geralmente de cerca de 85%, e depois decanta-se evaporando-se o álcool e resfriando-se; em um segundo reator, termina-se a reação de transesterificação nas condições citadas acrescentando-se uma parte do álcool que foi evaporado precedentemente. Evapora-se finalmente em um evaporador o excesso de
15 álcool e separa-se a glicerina e os ésteres por decantação.

Se é escolhido um processo contínuo em leito fixo, é possível com vantagem trabalhar a temperaturas de 130 a 220°C, de preferência 150 a 180°C, a pressões de 1 a 7 MPa, a VVH sendo de preferência compreendida entre 0,1 e 3, de preferência de 0,3 a 2, na primeira etapa e a relação
20 peso de álcool/óleo variando de 2/1 a 0,1/1.

Se recorrer-se a uma reação em modo descontínuo, será possível trabalhar em uma ou duas etapas, quer dizer realizar uma primeira reação até 55% de rendimento em ésteres, resfriar evaporando-se o excesso de álcool, decantar a glicerina, retirar a mesma do meio a fim de deslocar os
25 equilíbrios termodinâmicos, e terminar a reação reaquecendo-se de novo entre 130°C e 220°C e acrescentando-se álcool para obter uma conversão de pelo menos 85-90% e de preferência total.

É possível também visar um rendimento de 98% em ésteres trabalhando-se durante um tempo suficiente em uma só etapa em condições
30 apropriadas, por exemplo, aumentando-se a temperatura e/ou a relação álcool/corpo graxo.

Assim, no final dessas duas etapas, obtém-se um biodiesel que

responde às especificações. O nível de conversão é ajustado para obter um éster carburante que responde às especificações e uma glicerina de pureza elevada, operando-se em uma ou duas etapas.

5 A resistência à lixiviação é verificada na presente invenção por um teor em traços metálicos dissolvidos que provêm do catalisador tanto no éster formado quanto na glicerina produzidos, inferior a 1 ppm, assim como pela estabilidade da atividade do catalisador no decorrer do tempo.

A estabilidade do catalisador é avaliada experimentalmente no tempo pelo acompanhamento de sua atividade (conversão dos triglicerídeos e/ou rendimento em éster metílico de colza),

O éster e o glicerol obtidos não contêm impurezas provenientes do catalisador. Devido a isso, nenhum tratamento de purificação será aplicado para eliminar o catalisador ou os resíduos desse último contrariamente aos catalisadores que funcionam de acordo com um processo homogêneo para o qual o catalisador ou seus resíduos estão, depois de reação, localizados na mesma fase que o éster e/ou a glicerina.

Por esse tipo de processo, a depuração final é reduzida ao mínimo, ao mesmo tempo em que permite obter um éster com as especificações carburante e uma glicerina de pureza compreendida entre 95 e 99,5% e de preferência entre 98 e 99,5%. As impurezas detectadas da glicerina são o diglicerol (reação de duas moléculas de glicerol), os 1 e 2-metoxiglicerol e água. O teor em éteres na glicerina produzida é inferior a 1%, de preferência inferior a 0,5%.

Análise dos reagentes e produtos:

25 • Dosagem dos glicerídeos e ésteres da fase éster:

Retiradas são efetuadas de maneira regular no decorrer do ensaio a fim de acompanhar o avanço da reação. As amostras retiradas são lavadas com uma solução aquosa saturada em NaCl, e depois após decantação, a fase orgânica superior, diluída no THF é analisada por análises GPC (Gel permeation chromatography). A cromatografia de exclusão estérica permite separar os produtos de acordo com seu tamanho/volume estérico.

O equipamento utilizado é um aparelho HPLC WATER, munido de 3 colunas styragel Waters (THF) de escala de massa molar 0-1000 g.mol⁻¹. Essas colunas são colocadas dentro de um forno com termostato a 40°C. O detector é um refratômetro Waters 2414.

5 Dosagem dos éteres da glicerina na amostra final:

No final da reação, os efluentes da reação são filtrados em um filtro teflon 0,1 µm e o metanol é evaporado com o auxílio de um evaporador rotativo. Um sistema bifásico é obtido composto por uma fase apolar, que contém os glicerídeos e os ésteres e por uma fase polar, que contém a glicerina e os éteres.

10

• Dosagem do teor em éteres da glicerina:

Essa análise é efetuada na fase polar recuperada no final da reação depois de evaporação do metanol e separação das duas fases. Os éteres formados são do tipo metoxiglicerol e éter de diglicerol. Os éteres devem primeiro ser sililados de acordo com um protocolo conhecido pelo profissional. A preparação das amostras segue o protocolo seguinte: 10 a 20 mg de fase polar são pesados, e depois 20 µl de uma solução-padrão de 1,2,4 butanotriol (preparados por adição de 50 mg de 1,2,4 butanotriol em 50 ml de piridina), e depois uma ampola de uma mistura de HMDS (1,1,1-trimetil-N-(trimetilsilil)-silanamina) + TCMS (clorotrimetilsilano) + Piridina, 3:1:9 (Sylon HTP, referência 3-3038), finalmente 5 ml de n-heptano e 5 ml de água são adicionados. A fase superior apolar é em seguida analisada por GC.

15

20

O aparelho utilizado é uma GC Agilent equipada com um sistema de injeção em coluna, de uma coluna capilar JW HP5 (5% fenil – 95% metilpolisiloxano) e de um detector FID.

25

• Dosagem da água nos reagentes

A dosagem da água é realizada por dosagem Karl-Fischer com um coulômetro Metrohm 756.

• Dosagem dos ácidos graxos

A dosagem dos ácidos graxos é realizada por dosagem volumétrica com potassa e será dada em mg de KOH/g de óleo ou de éster (norma EN 14104).

30

EXEMPLOS

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem limitar o alcance da mesma. O exemplo 1 tem como objeto a transesterificação do óleo de colza com metanol na presença de um teor controlado em água que emprega um catalisador aluminato de zinco secado moderadamente que se limita a uma secagem ao ar. O exemplo 2 tem como objeto a transesterificação do óleo de colza com metanol na presença de um teor controlado em água que emprega um catalisador aluminato de zinco secado profundamente por uma secagem com metanol.

Os exemplos dados acima ilustram testes que foram executados em um reator em batelada e que correspondem conseqüentemente a uma só etapa. Para obter um biodiesel que reponde às especificações, seria necessário proceder no final dessa primeira etapa a uma decantação evaporando-se o álcool e resfriando-se, e depois separando-se a glicerina da fase éster, e depois terminar a reação de transesterificação acrescentando-se a parte do álcool evaporado à fração éster.

O catalisador utilizado foi preparado por malaxagem de um gel de alumina de tipo PURAL[®] SB3 comercializado pela empresa SASOL e de óxido de zinco (fonte BAYER) na presença de 6,2% de ácido nítrico em solução em água, de modo a obter uma composição do material, cuja análise é 25% de Zn e 37% de Al.

O catalisador é extrudado com uma fileira de 3 mm de diâmetro e submetido a um tratamento térmico a 650°C durante duas horas.

A superfície do sólido é de 180 m².g⁻¹. A difração dos raios X permite uma determinação quantitativa das diferentes fases. Detectam-se 10% de óxido de zinco e duas soluções sólidas de aluminato de zinco: uma rica em zinco e uma segunda rica em alumínio.

O óleo utilizado nesses exemplos é óleo de colza alimentar do qual a composição em ácidos graxos é a seguinte:

Glicerídeo de ácidos graxos	Natureza da cadeia graxa	% em massa
Palmítico	C16:0	5
Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Esteárico	C18:0	2
Oleico	C18:1	59
Linoleico	C18:2	21
Linoleico	C18:3	9
Araquídico	C20:0	< 0,5
Gadoleico	C20:1	1
Beênico	C22:0	< 0,5
Erúcico	C22:1	< 1

Tabela 1: Composição em ácidos graxos do óleo de colza.

Teor em ácidos graxos da carga	0,1 mg de KOH/g de óleo
Teor em água da carga	341 ppm por peso

Tabela 2: teor em água e em ácidos graxos livres da carga óleo

- 5 Exemplo 1: resultados de testes catalíticos na presença de 1 g de catalisador heterogêneo ácido-básico aluminato de zinco depois de secagem ao ar unicamente:

10 Rendimentos em ésteres metálicos de colza (EMC) e teores em éteres da glicerina comparados na presença de diferentes teores em água na carga.

Previamente a sua introdução dentro do reator, o catalisador é seco em um forno a 150°C sob ar durante uma noite. A PAF do catalisador assim secado é de 5,75%.

- 15 A perda ao fogo (PAF) do pó é medida como a perda em peso que corresponde à relação: $PAF \text{ em } \% = Po = PI/Po$ na qual

Po = Peso inicial da matéria-prima

PI = peso dessa matéria-prima depois de calcinação duas horas a 550°C e resfriamento à temperatura ambiente dentro de um recinto anidro.

Introduz-se em um reator fechado em temperatura ambiente 25

- g de óleo de colza, 25 g de metanol dopado com um teor em água controlado e dosado por Karl-Fischer (de 315 – 10422 ppm), o que acarreta uma concentração na carga total de 328 a 5381 ppm) e 1 g de catalisador preparado tal como descrito acima. A relação mássica metanol/óleo é de 1, o que
- 5 corresponde a uma relação molar de 27,5. O reator é em seguida fechado, agitado (200 rpm) e aquecido a 200°C com o auxílio de um agitador magnético aquecedor. A temperatura do meio de reação é estabilizada a 200°C depois de 30 minutos de aquecimento. A pressão é a pressão autógena do álcool na temperatura de trabalho, ou seja, cerca de 4 MPa (40 bar).
- 10 O acompanhamento da reação começa quando a temperatura do meio de reação atingiu o valor nominal. A tabela 3 resume os resultados obtidos em termo de rendimento em éster para retiradas depois de 2 e 4 horas de reação para 5 teores em água diferentes no meio.

Teor em água da carga (ppm peso)	Rendimento EMC (em %) a 2 h	Rendimento EMC (em %) a 4 h
328	30,4	57,4
1369	29,2	55,8
1698	30,1	58,2
2934	28,2	58,1
5381	27,3	57,9

Tabela 3: Impacto do teor em água da carga sobre a % EMC na fase glicérido

15 deo

A tabela 4 apresenta a influência do teor em água do meio sobre o índice de ácido do éster e sobre o teor em éteres da glicerina no fim do teste.

Teor em água da carga (ppm peso)	IA (mg de KOH/g) do éster	% éteres totais da glicerina
328	0,37	0,60
1369	0,48	0,52
1698	0,47	0,39
1934	0,49	0,34
5381	0,63	0,27

(O índice de ácido está ligado ao teor em ácido graxo pela relação: $IA = 2 \times$ % mássica de ácido oleico)

Tabela 4: Impacto do teor em água da carga sobre o índice de ácido do meio, e a quantidade correspondente de ácido graxo produzida

5 É mostrado por esses resultados que a adição de água controlada na carga metanol + óleo para teores de 1698 ppm na carga permite abai-
 10 xar de 30% o teor em éteres da glicerina e para teores de 2934 ppm dividir por dois esse teor em éteres. Para teores superiores a 3000 ppm, é obser-
 vado um ganho em pureza da glicerina ainda maior, no entanto, o aumento
 do índice de ácido reflete um ligeiro aumento da hidrólise dos ésteres, o que
 acarreta uma perda de rendimento. Para teores em água compreendidos
 entre 1700 e 3000 ppm, obtém-se portanto um ganho em pureza da glicerina
 substancial ao mesmo tempo em que se mantém um índice de ácido correto
 15 e um rendimento em éster idêntico àquele obtido com uma carga não dopa-
 da em água. É observado que o teor em éteres de glicerol é inferior a 0,5%.

 No caso em que se desejaria obter um éster com as especifica-
 ções, seria necessário proceder a uma segunda etapa como já mencionado.
 Seria preciso evaporar o metanol e depois proceder a uma separação da
 glicerina. A fase que contém os ésteres e os glicerídeos não convertidos se-
 20 ria nesse caso recolocada em contato com metanol e depois aquecida na
 presença do mesmo catalisador a fim de conduzir a reação a seu termo.

 Nessas condições (retirada da glicerina), o teor em éteres de gli-
 cerol final permanece inferior a 0,5%.

25 Exemplo 2: resultados de testes catalíticos na presença de 1 g de catalisa-
 dor heterogêneo ácido-básico aluminato de zinco depois de secagem com
 metanol:

 Rendimentos em ésteres metílicos de colza (EMC) e teores em
 éteres da glicerina comparados na presença de diferentes teores em água
 na carga.

30 Previamente a sua introdução dentro do reator, o catalisador é
 seco em um forno a 150°C sob ar durante uma noite. A PAF do catalisador
 assim secado é de 5,75%.

A perda ao fogo (PAF) do pó é medida como a perda em peso que corresponde à relação: $PAF \text{ em } \% = Po = PI/Po$ na qual

Po = Peso inicial da matéria-prima

PI = peso dessa matéria-prima depois de calcinação duas horas a 550°C e resfriamento à temperatura ambiente dentro de um recinto anidro.

1 g desse catalisador assim preparado é introduzido dentro do reator. O reator é então enchido com 50 g de MeOH, posto em agitação duas horas e extraído com vácuo em temperatura ambiente 5 vezes seguidas a fim de retirar a água residual. A secagem complementar é acompanhada medindo-se a concentração em MeOH na água após o esvaziamento. A secagem está terminada a partir do momento em que a concentração em água no metanol de saída é igual a aproximadamente 10% à concentração em água no MeOH de secagem fresco. 5 imersões são normalmente suficientes.

15 A PAF desse sólido assim secado é estimada inferior a 2%.

Introduz-se em um reator fechado em temperatura ambiente 25 g de óleo de colza, 25 g de metanol dopado com um teor em água controlado e dosado por Karl-Fischer que acarreta uma concentração na carga total de 405 a 5401 ppm e 1 g de catalisador preparado tal como descrito acima. A relação mássica metanol/óleo é de 1, o que corresponde a uma relação molar de 27,5. O reator é em seguida fechado, agitado (200 rpm) e aquecido a 200°C com o auxílio de um agitador magnético aquecedor. A temperatura do meio de reação é estabilizada a 200°C depois de 30 minutos de aquecimento. A pressão é a pressão autógena do álcool na temperatura de trabalho, ou seja, cerca de 4 MPa (40 bar). O acompanhamento da reação começa quando a temperatura do meio de reação atingiu o valor nominal. A tabela 5 resume os resultados obtidos em termo de rendimento em éster para retiradas depois de 2 e 4 horas de reação para 5 teores em água diferentes no meio.

30

Teor em água da carga (ppm peso)	Rendimento EMC (em %) a 2 h	Rendimento EMC (em %) a 4 h
405	31,5	62,1
1203	30,3	58,2
1840	30,1	58,3
3012	28,2	57,1
5401	26,3	56,7

Tabela 5: Impacto do teor em água da carga sobre a % EMC na fase glicérido

A tabela 6 apresenta a influência do teor em água do meio sobre o índice de ácido do éster e sobre o teor em éteres da glicerina no fim do teste.

Teor em água da carga (ppm peso)	IA (mg de KOH/g) do éster	% éteres totais da glicerina
405	0,33	0,60
1203	0,49	0,59
1840	0,51	0,57
3012	0,63	0,55
5401	1,02	0,50

(O índice de ácido está ligado ao teor em ácido graxo pela relação: $IA = 2 \times$ % mássica de ácido oleico)

Tabela 6: Impacto do teor em água da carga sobre o índice de ácido do meio, e a quantidade correspondente de ácido graxo produzida

A adição de água em um catalisador profundamente secado provoca um efeito substancialmente diferente do exemplo 1. De fato, o catalisador profundamente secado é ávido de água que vem se adsorver nos sítios hidrófilos do catalisador (o catalisador é constituído por óxidos de natureza hidrófila) o que favorece assim as reações de degradação (hidrólise) dos produtos presentes em sua proximidade. Assim, é mostrado por esses resultados que a adição de água controlada na carga metanol + óleo na presença de um catalisador profundamente secado permite abaixar o teor em

éteres da glicerina de uma menor medida que no caso do catalisador moderadamente secado. Do mesmo modo, é observado um forte aumento do índice de ácido que reflete um forte aumento da hidrólise dos ésteres e, portanto, uma grande perda de rendimento.

- 5 No caso em que uma secagem moderada é feita, o catalisador é saturado em água e não há coadsorção de água nos sítios que realizam a reação-alvo. A água disponível provoca em contrapartida mais rapidamente um efeito sobre as reações de eterificação, uma parte dos sítios do catalisador moderadamente secado estando inativa em razão da água inicialmente
- 10 presente. A água se comporta como um selecionador do catalisador.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono e de glicerina, no qual faz-se reagir um corpo graxo de origem vegetal ou animal
5 com um monoálcool alifático que contém de 1 a 18 átomos de carbono, na presença de pelo menos um catalisador aluminato de zinco, caracterizado pelo fato de que adiciona-se uma quantidade controlada de água no meio de reação e que utiliza-se um catalisador que foi submetido, depois de um tratamento térmico, a uma etapa de secagem que se limita a uma secagem ao
10 ar a uma temperatura superior a 80°C.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a quantidade de água introduzida com as cargas está compreendida entre 1700 e 3000 ppm em relação à carga.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, no qual a
15 perda ao fogo do catalisador seco é superior a 2%, de preferência superior a 5%.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, no qual o monoálcool alifático é o metanol.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
20 4, no qual opera-se a uma temperatura compreendida entre 130°C e 220°C, a uma pressão inferior a 10 MPa, e com um excesso de monoálcool em relação à estequiometria corpo graxo/álcool.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, no qual depois da reação de transesterificação, evapora-se o monoálcool
25 alifático e separa-se a glicerina, de preferência por decantação.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, no qual a reação é executada de modo descontínuo.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, no qual a reação é executada de modo contínuo, em leito fixo ou com autoclaves e decantadores em série.
30

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, no qual a reação é executada em leito fixo, a uma temperatura compreendida entre 130 a

220°C, de preferência entre 150 e 180°C, a uma pressão compreendida entre 1 e 7 MPa, e a uma VVH compreendida entre 0,1 e 3, de preferência entre 0,3 e 2, com uma relação peso álcool/corpo graxo compreendida entre 2/1 e 0,1/1.

5 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, no qual o corpo graxo é escolhido entre os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de dendezeiro, de copra, de babaçu, óleo de colza antigo ou novo, de girassol clássico ou oleico, de milho, de algodão, os óleos de amendoim, de pourghère, de rícino, de linho e de soldanela, de algas e os
10 óleos do girassol ou da colza obtidos por modificação genética ou por hibridação, os óleos parcialmente modificados por polimerização ou oligomerização, os óleos de fritura, de esquiteamento, os óleos de peixe, de focas, as gorduras de aves, o sebo, a banha, as gorduras provenientes do tratamento das águas usadas.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, no qual o corpo graxo apresenta um índice de ácido inferior a 0,5 mg de KOH/g de óleo.

 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, no qual o catalisador heterogêneo é preparado de acordo com um processo que compreende pelo menos as etapas seguintes:

20 a) malaxagem de pelo menos um óxido de zinco com alumina hidratada na presença de pelo menos um agente peptizante de tipo ácido mineral ou orgânico,

 b) extrusão do produto obtido depois de malaxagem,

25 c) tratamento térmico,

 d) eventualmente uma trituração tendo em vista uma conformação diferente da extrusão,

 e) secagem depois do tratamento térmico, se limitando para isso a uma secagem ao ar a uma temperatura superior a 80°C.

30 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, no qual o agente peptizante é escolhido entre o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o ácido acético e o ácido fórmico.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, no qual a glicerina possui uma pureza entre 95 e 99,5% e, de modo preferido, entre 98 e 99,5%.

5 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, no qual o teor em éteres na glicerina produzida é inferior a 1%, de preferência inferior a 0,5%.

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS E DE GLICERINA A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ALCOÓIS COM O AUXÍLIO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO NA
5 PRESENÇA DE ÁGUA EM TEOR CONTROLADO".

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono e de glicerina a partir de um óleo vegetal ou animal, neutro ou ácido, virgem ou reciclado, com monoalcoóis de 1 a 18
10 átomos, na presença de um catalisador aluminato de zinco e na presença de um teor controlado em água que permite obter diretamente, em uma ou várias etapas, um éster utilizável como carburante ou combustível e uma glicerina de pureza melhorada que contém um teor abaixado em éteres.