



(21) BR 102016030895-0 A2



* B R 1 0 2 0 1 6 0 3 0 8 9 5 A

(22) Data do Depósito: 29/12/2016

(43) Data da Publicação: 25/09/2018

República Federativa do Brasil

Ministério da Indústria, Comércio Exterior

e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIA NATURAL E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS

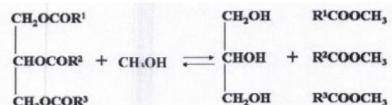
(51) Int. Cl.: B01J 6/00; B01J 37/08; B01J 31/36; B01J 38/02; C07C 67/03

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI - UFVJM

(72) Inventor(es): BÁRBARA GONÇALVES ROCHA; JOSÉ DOMINGOS FABRIS; ALICE LOPES MACEDO; JUAN PEDRO BRETAS ROA

(85) Data do Início da Fase Nacional:
29/12/2016

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIA NATURAL E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS A presente invenção enquadra-se no âmbito dos processos de transesterificação de triacilglicerídeos de bio-óleos ou bio-gorduras, com álcool alquílico de cadeia curta, por exemplo, metanol ou etanol, para produção de monoésteres de ácidos graxos (biodiesel). A invenção consta de um novo processo para produção de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos para uso como biodiesel, produzidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos provenientes de bio-óleos ou bio-gorduras, utilizando um novo catalisador composto por minérios de nióbia ou óxido de cálcio calcinados. A grande vantagem da utilização do novo catalisador é, além da facilidade de produção deste e o uso de relativamente pequenas quantidades do catalisador sólido, em relação à quantidade do bio-óleo ou da bio-gordura processado, os geomaterias estarem presentes em abundância no solo brasileiro. O catalisador sólido pode ai (...)



**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS
GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES
HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIA NATURAL E ÓXIDO DE CÁTIONS
ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS**

[01] A presente invenção refere-se ao processo para produção de biodiesel (misturas de ésteres de ácidos graxos através da transesterificação de triacilglicerídeos com alcoóis alquílicos de cadeias moleculares curtas, particularmente metílico e etílico, utilizando-se catalisadores heterogêneos derivados de minério bruto ou beneficiados da mineração de jazidas de nióbia ou de seus rejeitos. Especificamente, a presente invenção refere-se a um processo para produção do biodiesel através da transesterificação de bio-óleos ou bio-gorduras, utilizando-se um catalisador heterogêneo diferente dos encontrados tradicionalmente, no estado da técnica de produção de biodiesel. O catalisador a que se reivindica a presente novidade consiste de um material rico em pentóxido de nióbio (nióbia, Nb₂O₅), que venha a ser misturado com óxidos de cátions alcalinos terrosos e calcinados a temperaturas superiores a 400°C, exemplificado neste relatório descritivo pelo óxido de cálcio.

[02] O interesse na diversificação da matriz energética, por razões principalmente ambientais, de logística econômica e da própria política energética das nações, tem suscitado objeto especial na maior contribuição dos biocombustíveis na matriz energética global. O biodiesel tem valor de destaque na formulação e na implantação de uma política de identificação de alternativas e de desenvolvimento tecnológico de novas fontes renováveis, de menor impacto danoso ao ambiente natural, sobretudo em substituição, parcial ou, em casos especiais, total ao diesel fóssil. No atual estado da técnica, o processo de produção de biodiesel comumente empregado é baseado na reação de transesterificação de óleos vegetais *via catálise homogênea*, geralmente com álcalis fortes, hidróxidos de cátions alcalinos, como de sódio ou de potássio. Os alcoóis empregados na reação do óleo caracterizam a rota, pela denominação: metílica ou etílica. Quimicamente, o biodiesel compreende uma mistura de ésteres monoacila de ácidos graxos de cadeia longa com álcoois de cadeia curta (a

rota etílica, que utiliza o etanol, produz os ésteres etílicos dos ácidos graxos).

[03] A rota de síntese convencional, um processo amplamente dominante nas linhas de beneficiamento das indústrias de biodiesel, é *via* o mecanismo químico de transesterificação (alcoólise) de triacilglicerídeos com uso de catalisadores líquidos (homogêneos) fortemente alcalinos.

[04] Na catalise heterogênea, as pesquisas científicas têm revelado que a produção de biodiesel com catalisadores sólidos, ácidos ou básicos, envolvem mecanismos químicos mais complexos, ainda por serem mais plenamente elucidados (CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, E.; RAMOS, L. P. (2011) Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Química Nova* 34(3):477-86).

[05] Uma das constatações que ilustram tal fato é que, até o momento, não foi encontrada uma propriedade específica dos catalisadores sólidos que sugerisse uma correlação mais direta com as correspondentes eficiências químicas, nas reações de síntese de biodiesel. Em consequência, um enorme número de catalisadores sólidos tem sido proposto, porém sem que se esclareçam, em detalhes suficientes, os mecanismos químicos de ação catalítica, a estrutura cristalina ou as características morfológicas das partículas sólidas do catalisador, que tivessem o objetivo de mais desenvolvimento, para aumentar-se a eficiência químico-catalítica de produção de biodiesel. Um propósito de desenvolvimento tecnológico de que trata a presente invenção.

[06] Fangrui Ma e Milford A Hanna (1999) descrevem a reação de transesterificação da seguinte forma: utiliza-se metanol, ou, alternativamente, etanol, em meio com catalisadores homogêneos (álcalis fortes) para se produzir ésteres de cadeia longa e glicerina como é mostrado na Figura 1 (MA, F.; HANNA. M. A. (1999) Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70(1):1-15).

[07] Um processo convencional de produção de biodiesel engloba a seguinte sequência operacional descrita abaixo segundo as seguintes etapas: (i) extração do óleo; (ii) processo de transesterificação utilizando álcool de cadeia curta (metanol, etanol) via catálise homogênea, utilizando bases, como o KOH ou NaOH; (iii) separação do biodiesel da glicerina; e (iv) purificação do biodiesel.

[08] Tendo-se em consideração que os monoésteres produzidos apresentam viscosidade dinâmica menor que o óleo bruto, com triacilglicerídeos, esse parâmetro pode ser empregado para aferição do progresso e da extensão da reação de transesterificação.

[09] O novo processo desta invenção é baseado na ação catalítica da mistura calcinada dos geomateriais contendo óxido de nióbio e óxido de cálcio, na reação de transesterificação de triacilglicerídeos de bio-óleos ou bio-gorduras com álcoois de cadeias moleculares curtas. Um processo para a produção industrial de biodiesel. Entre a operações unitárias descritas nas etapas 2 e 3 do esquema apresentado no parágrafo 7, deverá ser incluída a etapa de preparação e adição do novo catalisador (obtido após ativação térmica, por calcinação, associada ou não a cominuição e, eventualmente, aglomeração).

[10] O uso de materiais sintéticos para a produção de catalisadores heterogêneos é conhecido e largamente difundido em trabalhos científicos. O uso de amostras naturais pode não apresentar o mesmo comportamento devido às suas características geológicas da reserva mineral, com composições minerais distintas que podem dificultar a sua utilização como insumo em processos industriais.

[11] Considerando o sistema apontado nesta invenção, já foi descrito na literatura o uso de catalisadores heterogêneos contendo óxido de nióbio sintético (produzido em laboratório) e óxido de cálcio sintético calcinados, na proporção de 70% e 30% em massa, respectivamente, para produção de biodiesel a partir de óleo de dendê (Palm oil) (WONG,Y.C.; TAN, Y.P.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RAMLI, I. (2014) Sains Malaysiana 43(5): 783-790). Segundo o *United States Geological Survey* (USGS), os recursos globais identificados de nióbio, sob o conceito de reserva base, alcançam 3 milhões toneladas de nióbio. Esses recursos estão concentrados no Brasil (86,7%), seguindo a Austrália (10,7%) e o Canadá (3,1%). O USGS considera que os recursos mundiais conhecidos são mais do que suficientes para atender as necessidades mundiais no longo prazo. Em termos de 10 reservas, o total estimado é reduzido para 2.700.000 toneladas e a participação do Brasil passa para 96,3% (MME, 2010).

No Brasil, a principal reserva está localizada no município de Araxá-MG, em que a empresa CBMM, é responsável pela exploração industrial e comercial, lavra o minério desse depósito, cujos direitos minerários pertencem a CODEMIG - Companhia de Desenvolvimento do Estado de Minas Gerais. As reservas da CBMM alcançam 433 milhões de toneladas de minério intemperizado, com teor médio de 2,5% de Nb₂O₅ (MME, 2010). A presente invenção é surpreendente, pois utilizando amostras minerais provenientes da região de Araxá, município de Minas Gerais, Brasil, ou seja, amostras naturais, com teor de óxido de Nióbio preferencialmente maior que 95%, denominada Nióbia, e proporções de Nióbia e CaO entre 5 e 95% em massa. As amostras naturais de Nióbia foram obtidas da região de Araxá. Os produtos obtidos, depois de calcinados, apresentaram capacidade de transformação de óleo de soja em biodiesel com conversão igual e superior ao relatado na literatura (>99%) e ainda com capacidade de fácil reutilização do catalisador heterogêneo após uso inicial.

[12] O método de preparação relatado por Wong e colaboradores (2014) para produção de biodiesel a partir de óleo de dendê prevê etapas iniciais com quantidades definidas de óxido de nióbio sintético e óxido de cálcio sintético, com produção de biodiesel em tempos de 2 horas, este trabalho, apresenta ganhos em tecnologia, diminuindo o tempo de produção de biodiesel comparado à literatura (WONG, Y.C.; TAN, Y.P.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RAMLI, I. (2014) Sains Malaysiana 43(5): 783-790). Este trabalho apresenta a diminuição do tempo de produção a partir de 60 minutos, dependendo da proporção dos materiais de partida. A fim de alcançar esses resultados, foi necessário um tempo de calcinação de 4 horas para ativar os catalisadores, tempo menor que o relatado na literatura.

[13] Foram testadas várias temperaturas de calcinação dos catalisadores a partir dos 400°C até 1000°C. Avaliou-se a influência dessa temperatura de calcinação na ação esperada dos catalisadores. Após, testou-se diversas proporções dos catalisadores, como exemplo: 30% CaO 70% Nb₂O₅.

Avaliou-se o tempo de reação com cada proporção. Escolheu-se a reação "ótimo" e otimizou-se a reação de transesterificação como um todo.

[14] DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[15] A presente invenção trata de um processo de transesterificação para produção de monoésteres de ácidos graxos a partir de bio-óleos ou bio-gorduras utilizando-se catalisador sólido, em reator para produção contínua ou em bateladas, temperatura de reação entre 35°C a 65°C, tempo de reação entre 1 hora a 10 horas. O processo compreende as seguintes etapas: (i) Bio-óleo ou bio-gordura em quantidade suficiente para o processo de transesterificação; (ii) Mistura dos componentes sólidos (materiais ricos em Nb₂O₅ e CaO) do catalisador, previamente calcinados a temperaturas superiores a aproximadamente 400°C, de tal forma que se promovam reações de transesterificação sob pressão autógena do sistema e agitação suficiente, no reator fechado, durante o tempo necessário, preferencialmente de 1 hora a 5 horas, e temperatura entre 35°C a 65°C; (iii) Filtragem do catalisador sólido; (iv) Separação da glicerina formada; (v) Reutilização do catalisador sólido.

[16] Esta invenção trata ainda do método para a preparação do novo catalisador sólido para transesterificação, que compreende um geomaterial sólido contendo Nb₂O₅, em mistura com outro material rico em outro óxido catiônico sólido, especificamente, CaO, em qualquer proporção. Foram testadas várias proporções correspondentes a 5% (material sólido com Nb₂O₅) + 95% (material sólido com CaO), 10% + 80%, 15% + 75% até 95% + 5% dos materiais supramencionados.

[17] A temperatura de calcinação mostrou-se de extrema importância para a atividade catalítica. Nos experimentos realizados, foi observado que temperaturas de calcinação abaixo de 400°C não foram obtidos resultados satisfatórios, ou seja, não houve formação de biodiesel no processo posterior. Nas calcinações a temperaturas de 400°C a 1000°C, houve intensa atividade catalítica. Embora não tenham sido testadas,

são ainda méritos desta reivindicação variações de eficiência química, para calcinações a temperaturas acima de 1000°C, em razão das características ácidas do pentóxido de nióbio.

[18] O novo catalisador, aqui descrito, pode ser preparado baseado em materiais ricos em pentóxido de nióbio e em óxido de cálcio através do seguinte procedimento: (i) Adicionar a 2 g do material rico em pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) 2 g de material rico em óxido de cálcio (CaO); (ii) Homogeneização da mistura sólida por agitação no ultrassom por 3 ciclos de 8 minutos; e (iii) Calcinação em mufla de 400°C a 1000°C por 4 horas.

[19] O procedimento de preparo do catalisador baseado em geomaterial contendo ácido nióbico com geomaterial contendo óxido de cálcio consiste em: (i) Adição a 2 g do material rico em ácido nióbico (denominado HY340) 2 g de material rico em óxido de cálcio (CaO); (ii) Homogeneização por agitação no ultrassom por 3 ciclos de 8 minutos; e (iii) Calcinação na mufla de 400°C a 1000°C por 4 horas.

[20] O catalisador usado na reação de transesterificação deve seguir um dos procedimentos padrão citados anteriormente, porém observou-se que qualquer proporção $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{CaO}$ ou HY340:CaO produz biodiesel com eficiência, alterando apenas o rendimento e o tempo total da reação de transesterificação. Observou-se também que o minério de nióbia puro calcinado nas mesmas condições não apresenta propriedades catalíticas na reação de produção do biodiesel. Apenas os componentes misturados e posteriormente calcinados acima de 400°C conseguem apresentar eficiência químico-catalítica significativa.

[21] O processo supramencionado transforma triacilglicerídeos de bio-óleos e bio-gorduras em monoésteres de ácido graxos e apresenta eficiência satisfatória para a obtenção de produtos de pureza pretendida.

[22] EXEMPLOS

[23] As reações a seguir foram realizadas em reator fechado por bateladas de 50 a 100 mL, sob pressão autógena do sistema, agitação mecânica de 300 rpm e razão

molar de 1:100, 1:30 e 1:20 relativa a bio-óleo:álcool. Reações otimizadas foram desenvolvidas no escopo deste trabalho.

[24] Exemplo 1

[25] Reação de transesterificação com a mistura dos materiais sólidos ricos em Nb₂O₅+CaO, calcinada a 1000°C por 3 horas, com condição reacional de 60°C por 3 horas, em etapa única. A mistura reacional é composta por 3 g de óleo de soja, 30 g de metanol e 0,15 g do catalisador com sólidos ricos em Nb₂O₅+CaO (calcinado a 1000°C) e o rendimento químico é 99,88% ésteres.

[26] Exemplo 2

[27] Reação de transesterificação com a mistura dos materiais sólidos ricos em Nb₂O₅+CaO+MgO, calcinada a 1000°C por 4 horas, com condição reacional de 50 °C por 3 horas em etapa única. A mistura reacional é composta por 0,25 g do catalisador com sólidos ricos em Nb₂O₅+CaO+MgO (calcinado a 1000°C), 10,88 g de metanol e 2,0 g óleo de soja e o rendimento químico é 94,06% ésteres.

[28] Exemplo 3

[29] Reação de transesterificação utilizando HY340+CaO calcinado a 1000°C por 4 horas, com condição reacional de 60°C por 2 horas. A mistura reacional é composta por 0,5 g catalisador HY340+CaO (calcinado a 1000°C); 50 g metanol; 10 g óleo de soja e o rendimento químico é 62,28% ésteres.

[30] Exemplo 4

[31] Reação de transesterificação com a mistura dos materiais sólidos ricos em Nb₂O₅+CaO, calcinada a 400 °C por 5 horas, com condição reacional de 65 °C por 5 horas, em etapa única. A mistura reacional é composta por 3 g de óleo de soja; 10,88 g de metanol; 0,12 g do catalisador com sólidos ricos em Nb₂O₅+CaO (calcinado a 400°C) e o rendimento químico é 93,84% ésteres.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIA E ÓXIDO DE CATIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, caracterizado pelos catalisadores serem produzidos a partir de minério fonte de nióbia, misturados com outros geomateriais fontes de óxidos de cátions alcalinos terrosos;
2. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, considerada a reivindicação 1, caracterizado pelas fontes de nióbia contendo teores de minério de nióbia superiores a 90% após o beneficiamento mineral, preferencialmente 99%;
3. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, considerada a reivindicações 1 e 2, caracterizado pelas fontes de óxidos de cátions alcalinos terrosos, preferencialmente CaO, contendo teores superiores a 90% após o beneficiamento mineral, preferencialmente 99%;
4. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES

HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, considerada a reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado por misturas contendo minério de nióbia e CaO serem utilizados em diferentes proporções, entre 5% e 95%, preferencialmente 50% em massa de cada componente;

5. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, consideradas as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelos produtos formados necessitarem de um processo térmico em uma etapa em temperaturas maiores que 400°C, preferencialmente 1000°C, formando materiais com características de interagir com pares de elétrons livres, atuando como um ácido de Lewis;

6. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, consideradas as reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo produto ser utilizado como catalisador de reações cujo mecanismo envolva a ação de ácidos de Lewis;

7. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS, considerada a reivindicação 6, caracterizado pelo produto ser aplicado em reações de esterificação e transesterificação de triglicerídeos para produção de etil e metil ésteres.

DESENHO

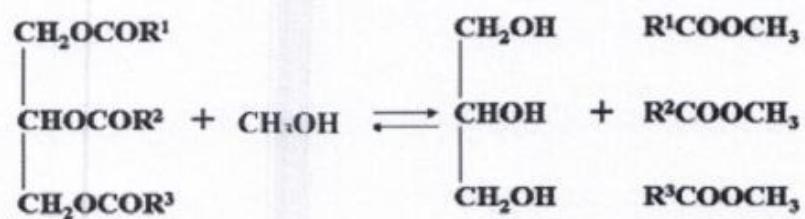


Figura 1

RESUMO

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL (MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIAS MOLECULARES CURTAS) POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIA NATURAL E ÓXIDO DE CÁTIONS ALCALINOS TERROSOS CALCINADOS”

A presente invenção enquadra-se no âmbito dos processos de transesterificação de triacilglicerídeos de bio-óleos ou bio-gorduras, com álcool alquílico de cadeia curta, por exemplo, metanol ou etanol, para produção de monoésteres de ácidos graxos (biodiesel). A invenção consta de um novo processo para produção de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos para uso como biodiesel, produzidos a partir da reação de transesterificação de triglycerídeos provenientes de bio-óleos ou bio-gorduras, utilizando um novo catalisador composto por minérios de nióbia ou óxido de cálcio calcinados. A grande vantagem da utilização do novo catalisador é, além da facilidade de produção deste e o uso de relativamente pequenas quantidades do catalisador sólido, em relação à quantidade do bio-óleo ou da bio-gordura processado, os geomaterias estarem presentes em abundância no solo brasileiro. O catalisador sólido pode ainda ser adequadamente recuperado no fim do processo, para reutilizado em ciclos subsequentes da reação de transesterificação.