



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

(11) PI 1004396-9 B1

(22) Data do Depósito: 30/03/2010

(45) Data de Concessão: 24/04/2018



(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODISEL E DE BIODISEL ADITIVADO

(51) Int.Cl.: C07C 67/02; C07C 51/353; C10L 1/18

(73) Titular(es): FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

(72) Inventor(es): ALCINO APARECIDO DOS SANTOS; ALEXANDRA MACEDO WENDLER; EDSON PEREVALO WENDLER

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E DE BIODIESEL ADITIVADO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos processos de
5 produção de biodiesel a partir de triacilglicerídeos de origem natural e de
biodiesel aditivado através da conversão do glicerol resultante da reação
de transesterificação em produtos úteis.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias
10 conhecidas como triacilglicerídeos. Estes apresentam vantagens para uso
como combustível, como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em
suas composições e são de origens renováveis (Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.;
Scabio, A. *Quim. Nova*. **2005**, *28*, 19-23.). Contudo, o uso direto de óleos
vegetais como combustíveis para motores é impraticável, já que possuem altas
15 viscosidade e densidades, e baixa volatilidade (Costa N. P.; Rossi, L.; Zagonel,
G. F.; Ramos, L.. *Quim. Nova* **2000**. *23*, 531-537; Rinaldi R.; Garcia C.;
Marciniuk L. L., Rossi A. V.; Schuchardt U. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374-1380).

A produção de biodiesel consiste na transformação dos triacilglicerídeos
de origem vegetal ou animal em ésteres de álcoois de cadeia curta. Estes
20 ésteres apresentam características físico-químicas semelhantes as do óleo
diesel (Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **1983**, *60*, 1557; Tyson, K. S.;
Bozell, J.; Wallace, R.; Petersen, E.; Moens, L.; Biomass Oil Analysis: Research
Needs and Recommendations, National Renewable Energy Laboratory: Golden,
Colorado, **2004**; Stern, R.; Hillion, G.; Rouxel, J.; Leporq, S. *US Patent*
25 *5,908,946* (**1999**)). Este processo reduz a massa molecular para um terço em
relação aos triacilglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a
volatilidade (Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.;
Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B. *J. Braz. Chem.*
Soc. **2005**, *16*, 1313-1330).

30 Diante desse quadro, deu-se início a uma série de estudos para
aumentar as aplicações do glicerol em nível industrial.

A grande quantidade de glicerol produzido no processo para obtenção de biodiesel tende a se tornar um problema cada vez maior, devido ao aumento estimado da demanda de biodiesel. Assim, para compor a cota obrigatória de 2% de biodiesel no diesel, utilizado como principal combustível para abastecer caminhões e ônibus do país, será necessário a produção de um bilhão de litros de biocombustível. Com isso o volume de glicerina decorrente dessa produção deverá atingir cerca de 105 mil toneladas. Em 2013 quando essa porcentagem chegar, no Brasil, a 5%, estima-se que o excedente de glicerina será da ordem de 250 mil toneladas. Atualmente o Brasil consome aproximadamente 40 mil toneladas de glicerol por ano, (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargar, R. M. J. *Braz. Chem. Soc.*, **1998**, *9*, 199-210) em aplicações diversas tais como na indústria de cosméticos, farmacêutica, alimentícia, de tabaco, entre outras.

O processo geral para formação do biodiesel é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual mono- e diacilglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto um excesso de álcool é necessário por se tratar de uma reação de equilíbrio, desta forma deslocando o equilíbrio da reação para a formação dos ésteres.

O processo de transesterificação é acelerado na presença de um catalisador e recentemente a busca por novos catalisadores é um dos principais temas de investigação. Em geral, a transesterificação pode ser catalisada por ácidos, hidróxidos, alcóxidos e carbonatos de metais alcalinos, enzimas e bases não iônicas (Tyson, K. S.; Bozell, J.; Wallace, R.; Petersen, E.; Moens, L.; Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations, National Renewable Energy Laboratory: Golden, Colorado, 2004).

A produção de biodiesel de metanol por catálise ácida ou básica é um método bem determinado. Embora pelo mesmo procedimento, possa-se produzir o biodiesel de etanol, após o término da reação, a separação do éster etílico (biodiesel) do subproduto (glicerol) e catalisador, ainda implica num problema tecnológico, pois sabões e emulsões que dificultam o isolamento do biodiesel são formados.

A utilização de líquidos iônicos como catalisadores e/ou solventes tem se mostrado uma eficiente ferramenta em reações orgânicas. Os líquidos iônicos apresentam vantagens frente aos catalisadores comuns devido a sua estabilidade, reciclabilidade e em muitos casos potencial catalítico superior. A utilização de líquidos iônicos em reações de esterificação, como por exemplo, $[NMP]^+ CH_3SO_3^-$ é reportada com vantagens frente aos catalisadores comumente utilizados, incluindo o alto potencial catalítico, fácil obtenção e purificação, recuperação ao final da reação (Zhang, H.; Xu, F.; Zhou, X.; Zhang, G.; Wang, C. *Green Chem.* **2007**, 9, 1208-1211).

O artigo descrito por Zhang, L. et al. na *Bioresource Technology*, Vol. 100, No. 19 (October 2009), pp. 4368-4373 descreve a síntese de biodiesel em presença do líquido iônico $[NMP]^+ CH_3SO_3^-$ como catalisador a partir de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois de baixo peso molecular. O líquido iônico é preparado em solvente orgânico, isolado e adicionado ao sistema reacional. O catalisador é reutilizável e dispensa o uso de solventes adicionais. Os rendimentos atingem mais de 90% para esterificações conduzidas a 70°C por 8 horas. Deve-se notar que este artigo descreve esterificação de ácidos graxos e não transesterificação de triacilglicerídeos ou óleos vegetais. O artigo também não menciona a facilidade de separação do glicerol produzido do biodiesel produto, o que é uma vantagem do processo da invenção. O processo integrado com total economia atômica onde o líquido iônico é produzido *in situ* (portanto em ausência de solventes orgânicos tóxicos como benzeno) e a glicerina produzida é transformada em produtos úteis como aditivos do próprio biodiesel produto da reação, além do reciclo do líquido iônico constituem características da presente invenção que não são encontradas na literatura.

A literatura de patentes apresenta vários documentos de interesse no que diz respeito a catálise de triacilglicerídeos para obtenção de biodiesel utilizando líquidos iônicos.

A patente US 7.157.588B2 apresenta a composição e grande utilidade de líquidos iônicos. A composição descrita nesta patente norte-americana é

baseada em pirrolidinonas N-substituídas, ditas pirrolidinonas contendo um cátion amônio separado do anel pirrolidínico por um espaçador alquila de comprimento variado. No presente invento é apresentada a aplicação deste tipo de líquido iônico como solvente e catalisador em reações como substituição eletrofílica aromática, nitração, acilação, esterificação, eterificação, 5 oligomerização, transesterificação, isomerização e hidratação.

A patente US 6.890.364 B2 trata de uma composição de combustível diesel com uma proporção principal de pelo menos um combustível da faixa do diesel e uma proporção menor de pelo menos um acetal glicerol. A composição 10 reduz a emissão de poluentes, principalmente particulados, em relação a combustíveis diesel isentos de tais compostos acetal. Os produtos acetal são sintetizados a partir de glicerol e um aldeído ou um outro composto oxigenado em presença de uma resina ácida de troca iônica como Amberlyst 15®.

A patente US 6.316.643 apresenta o processo de preparação de uma 15 mistura de ácidos graxos ramificados e oligoméricos através do contato entre ácidos graxos de cadeia longa com líquidos iônicos. A patente faz uso de ácidos graxos e ésteres alquílicos, por exemplo, ácido oléico, oleato de metila e/ou oleato de etila. O líquido iônico compreende uma mistura binária composta por um cloreto metálico (III) (cloreto de alumínio ou cloreto férrico) e sais 20 assimétricos de haletos orgânicos (haletos imidazólicos e piridínicos assimétricos).

~~○ pedido publicado norte-americano US 20030167681A1 trata de~~
um processo de produção de biodiesel em que a transesterificação dos triacilglicerídeos em ácidos graxos é realizada em presença de acetato 25 de metila ou de etila e catalisador ácido ou básico como hidróxido de sódio. O glicerol puro é insolúvel nos ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) mas se é feito reagir com aldeídos, cetonas e/ou ácido acético ou acetatos de metila ou etila, os cetais, acetais e/ou ácido acético ou triacetato de glicerina obtidos são completamente 30 solúveis no biodiesel e reduzem a viscosidade e ponto de congelamento do biodiesel, produzindo um biodiesel de qualidade superior ao biodiesel

comum ou não aditivado. Além disso, há redução da emissão de NOx e de particulados no biodiesel assim aditivado. Nesta publicação, o glicerol obtido de uma transesterificação de triacilglicerídeos em presença de catalisadores é separado do meio reacional e submetido a reações de cetalização ou acetalização e o produto obtido é incluído em um combustível biodiesel formando uma composição combustível de propriedades aperfeiçoadas em relação a composições biodiesel isentas desses derivados cetal e acetal.

A publicação internacional WO2006095134A1 apresenta um método para obtenção de biodiesel através da reação de esterificação ou transesterificação de ácidos graxos de origem vegetal ou animal na presença de um líquido iônico estável como solvente e/ou catalisador reacional. Os catalisadores ácidos ou básicos, contendo átomo de nitrogênio ou fósforo, são constituídos de cátions e ânions contendo, ou não, um espaçador alquil entre os mesmos. O processo é aplicado somente na produção de ésteres metílicos. Com relação aos líquidos iônicos, nenhum possui estrutura pirrolidônica especialmente com ânion metanossulfonato, que é o caso apresentado no presente processo. O documento internacional WO2006095134A1 protege, além de outros, líquidos iônicos "pirrolidínicos" e não "pirrolidônicos". Este documento apresenta apenas exemplos de preparação em que os líquidos iônicos são pré-preparados, isolados e secos. Vantajosamente em relação aos ensinamentos desta publicação internacional, o líquido iônico utilizado como catalisador na presente invenção pode ser preparado *in situ*, sem necessidade de isolamento prévio. A publicação WO2006095134A1 apresenta tempo de reação de 144 horas à temperatura ambiente ou ½ hora a 120 °C (sob radiação microondas), enquanto tempos de reação típicos da ordem de 7 horas a 60 – 70 °C (aquecimento convencional) são obtidos pelo presente processo. Sob as condições apresentadas (144 horas à temperatura ambiente ou ½ hora a 120 °C) foram investigados apenas líquidos iônicos imidazólicos com contra-íons diferentes de MeSO₃⁻ (metanossulfonato).

Seria portanto interessante que a técnica dispusesse de um processo integrado de obtenção de biodiesel por transesterificação de triacilglicerídeos naturais, vegetais ou animais em presença de álcoois primários com total economia atômica, o processo sendo catalisado por um líquido iônico preparado *in situ*, o glicerol resultante da reação de transesterificação sendo acetilado em presença do próprio líquido iônico presente no meio e opcionalmente junto com o biodiesel produzido, obtendo biodiesel aditivado.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, o processo da invenção de transesterificação de triacilglicerídeos em presença de álcoois primários compreende:

- a) Combinar o triacilglicerídeo e N-metil pirrolidona (NMP) em relação molar próxima de 1, obtendo uma mistura triacilglicerídeo-NMP;
- b) Gerar *in situ* o catalisador líquido iônico da reação de transesterificação por adição a 0°C à mistura de a) de ácido metanossulfônico em relação molar 1:1 para a NMP;
- c) Efetuar reação de transesterificação por adição de excesso molar álcool primário ao meio reacional contendo o triacilglicerídeo e o líquido iônico, aquecer a 60-80°C sob agitação durante 3-5 horas obtendo produto biodiesel e glicerol;
- d) retirar excesso de álcool por destilação sob pressão reduzida;
- e) separar fases glicerol e líquido iônico (inferior) e biodiesel (superior);
- f) lavar fase produto biodiesel e recuperar produto com pH neutro; e
- g) separar e reciclar o catalisador líquido iônico para o processo.

Alternativamente, após a etapa d) efetuar reações de cetalização e acetalização sobre a mistura biodiesel, glicerol e líquido iônico, obtendo biodiesel aditivado.

Ainda alternativamente, após a etapa e) é possível efetuar reações de cetalização e acetalização sobre o conteúdo da fase inferior (glicerol e líquido iônico). Os aditivos obtidos, destinados a redução da emissão de particulados e a redução de ponto de congelamento e índice de viscosidade são adicionados seja em biodiesel seja em diesel de petróleo.

Assim, a invenção provê um processo integrado com economia atômica para a transesterificação de triacilglicerídeos e álcoois primários em presença de catalisador líquido iônico gerado *in situ*.

5 A invenção provê ainda um processo integrado com economia atômica para a transesterificação de triacilglicerídeos e álcoois primários que permite a obtenção de biodiesel aditivado pela acetilação do glicerol produto da reação em presença do próprio catalisador líquido iônico empregado na reação de transesterificação, em presença do biodiesel produto ou após separação do biodiesel produto.

10 A invenção provê adicionalmente um processo integrado com economia atômica para a transesterificação de triacilglicerídeos e álcoois primários onde ao final da reação biodiesel, isento de emulsões e sabões, é facilmente separado do catalisador líquido iônico e do glicerol.

15 A invenção provê ainda um processo integrado com economia atômica para a transesterificação de triacilglicerídeos e álcoois primários onde o álcool é empregado em quantidades molares em excesso.

A invenção provê ainda um processo integrado com economia atômica para a transesterificação de triacilglicerídeos e álcoois primários onde biodiesel aditivado com dois aditivos pode ser obtido pela mistura de dois
20 biodieseis cada um contendo um dos aditivos, nas proporções indicadas para o efeito desejado.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa é um cromatograma obtido por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) para a mistura de biodieseis metílico e etílico: 1) linolenato de metila, 2) linolenato de etila, 3) linoleato de metila, 4) linoleato de etila, 5) oleato de metila e 6) oleato de etila.
25

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção trata de um método sintético para produção de biodiesel de etanol e metanol e concomitante conversão do glicerol, o principal subproduto

dessa reação, em produtos de valor agregado sendo estes, aditivos de biodiesel por um mesmo catalisador.

Assim, um objeto da invenção é um processo de produção de biodiesel a partir de triacilglicerídeos de origem natural, vegetal ou animal e álcoois primários, em presença de um catalisador líquido iônico (L.I.)

Um objeto adicional é a conversão do glicerol subproduto da reação em aditivos para o biodiesel produzido.

O processo da invenção baseia-se na transesterificação de triacilgliceróis com etanol ou metanol assistida por um catalisador, que ao término da reação, permite a fácil separação do biodiesel produzido, do subproduto glicerol contendo o catalisador. O glicerol, na presença do mesmo catalisador, pode então, ser convertido em outros importantes produtos tais como (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato, triacetina, sendo desta forma obtido biodiesel aditivado.

O líquido iônico utilizado como catalisador na presente invenção promove a catálise da transesterificação de forma eficiente.

Embora um excesso de álcool seja necessário o mesmo pode ser retirado ao término do processo por destilação à vácuo e reutilizado. Após a retirada do excesso de álcool, é observada a pronta separação de fases. A fase superior (apolar) compreende o biodiesel e a fase inferior (polar) compreende a mistura do glicerol e o catalisador (líquido iônico).

O líquido iônico em questão catalisa a reação de conversão do glicerol com outros precursores para obtenção de produtos de interesse comercial, tais como aditivos que melhoram algumas propriedades físico-químicas de blends de diesel/biodiesel – B20, B50 e B100 (Eva Garcia et al *Energy & Fuels* 2008, 22, 4274).

Para fins de determinação de parâmetros de processo o líquido iônico utilizado na reação de transesterificação conforme o presente processo é sintetizado em presença de solvente orgânico. Uma vez determinados esses parâmetros o líquido iônico é sintetizado *in situ* conforme será detalhado a seguir no presente relatório.

O catalisador líquido iônico pode ser empregado em quantidades sub-estequiométricas (catalíticas) ou ainda como solvente da reação. Quantidades usuais estão na faixa entre 0,5 e 2% em peso em relação à soma dos reagentes presentes no meio reacional.

5 Triacilglicerídeos úteis para a invenção compreendem todos os triacilglicerídeos de origem natural, vegetais ou animais. Assim, os triacilglicerídeos são selecionados dentre óleos vegetais, como óleo de soja, canola, amendoim, girassol, colza, coco e similares e sebos resultantes de abatedouros de gado ou de aves ou de quaisquer
10 empreendimentos comerciais utilizando esses insumos animais. De modo geral são utilizados triacilglicerídeos neutros ou contendo altos teores de ácidos graxos.

Álcoois primários úteis são álcool metílico e álcool etílico. O álcool é utilizado em excesso molar e recuperado por separação do meio ao
15 final da reação de transesterificação.

Aldeídos e cetonas úteis nas reações com glicerol são selecionados dentre aldeídos em C_1 - C_{12} como aldeídos alifáticos incluindo formaldeído, acetaldeído, n-propanal, isopropanal, n-butanal, isobutanal, n-pentanal, isopentanal, 2-etil hexanal, etc. Aldeídos
20 insaturados como acroleína e crotonaldeído e aldeídos aromáticos como benzaldeído.

Para as cetonas, cetonas em C_3 - C_{12} incluindo cetonas alifáticas como acetona, butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 4-metil pentanona, 2-decanona, etc, cetonas insaturadas como 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-
25 ona, 4-metil-3-penten-2-ona, 3-buten-2-ona e cetonas aromáticas como acetofenona.

Temperaturas para o processo vão desde 20°C até 100°C, com faixa preferencial entre 60-80°C. A fonte de calor pode ser por

aquecimento convencional, por microondas ou desses em associação com sonicação.

Ao final da reação de transesterificação o biodiesel produto é facilmente separado do glicerol e líquido iônico, sem a formação de emulsões e sabões.

A reação de obtenção dos aditivos para biodiesel por acetilação ou cetilação do glicerol é efetuada no meio reacional contendo biodiesel, líquido iônico e glicerol.

Alternativamente a reação de obtenção dos aditivos é efetuada sobre a fase glicerol/líquido iônico, após separação do biodiesel.

É evidente que glicerol proveniente de qualquer fonte pode ser convertido a outros compostos por ação do mesmo catalisador.

Biodiesel aditivado, isto é, misturas de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e acetais, cetals e/ou acetato de glicerina contêm desde 0,1 a 20% em peso de acetais, cetals e/ou acetato de glicerina.

Biodiesel aditivado contendo dois aditivos diferentes – triacetina e (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato - pode ser obtido por mistura de duas bateladas de biodiesel cada uma contendo um dos ditos aditivos, nas proporções indicadas para obtenção do efeito desejado.

A reação de glicerol com acetona produz um hidroxicetal, precursor direto de um importante bloco quiral usado em sínteses químicas.

Em experimentos preliminares, as quantidades do catalisador, dos álcoois e do óleo de soja são fixadas na relação volumétrica de 1:20:4 de líquido iônico:álcool primário:óleo vegetal, sendo variadas apenas as condições reacionais. Como resultado desses experimentos verifica-se que sob agitação a temperaturas de cerca de 70°C a conversão de óleo vegetal é total após cerca de 7 horas.

O consumo do óleo vegetal é acompanhado primeiramente por cromatografia em camada delgada e ao ser observada sua total conversão,

amostras do meio reacional são analisadas por ressonância magnética nuclear de ^1H .

Por essa análise é possível observar o desaparecimento dos sinais referentes aos grupos CH_2 carbinólicos do triacilglicerídeo (óleo vegetal) em torno de $\delta = 4,20$ ppm e o surgimento de um singlete em $\delta = 3,65$ ppm (quando o álcool metílico é empregado), indicando a conversão do óleo nos correspondentes mono-ésteres.

Quando o álcool etílico é empregado no processo, é possível observar o desaparecimento dos sinais referentes aos grupamentos CH_2 carbinólicos do triacilglicerídeo (óleo vegetal) em torno de $\delta = 4,20$ ppm e o surgimento de um tripleto em $\delta = 2,25$ ppm relativo ao grupamento CH_3 da metila terminal proveniente do álcool etílico. Esses resultados comprovam total conversão do óleo a biodiesel.

Nessas condições, são realizados outros experimentos variando os volumes dos álcoois, mantendo-se a temperatura ($70\text{ }^\circ\text{C}$), a quantidade de catalisador (2,5 mL) e a quantidade de óleo (10 mL) fixa a fim de se verificar o tempo necessário para a total conversão do óleo. Os resultados referentes a estes testes estão apresentados nas Tabelas 1 referente à variação do volume de metanol e Tabela 2 referente à variação do volume de etanol.

20

TABELA 1

	MeOH (mL)	Óleo (mL)	Catalisador (mL)	Tempo de Reação (h)
1	10	10	2,5	7
2	30	10	2,5	7
3	50	10	2,5	7
4	30	5	1,25	7
5	50	5	1,25	5
6	70	5	1,25	5

25

TABELA 2

	EtOH (mL)	Óleo (mL)	Catalisador (mL)	Tempo de Reação (h)
1	10	10	2,5	7
2	30	10	2,5	7
3	50	10	2,5	7
4	30	5	1,25	5
5	50	5	1,25	3,5
6	70	5	1,25	4

Embora nas condições apresentadas nas entradas 6 (Tabelas 1 e 2) tenha sido necessário grande excesso de álcool, esse é removido, por destilação a vácuo, ao término da reação. Nessas condições o tempo de reação é apreciavelmente menor. Pela análise qualitativa do biodiesel produzido nessas condições, pode-se observar que ele apresenta quantidades consideravelmente menores de mono- e di-acilglicerídeos do que aquele submetido a aquecimento por tempo superior de reação.

Uma vez determinadas as proporções ideais de álcool e óleo são realizados estudos a fim de determinar a quantidade ideal e mínima do catalisador (Tabela 3: variação do volume de catalisador para Etanol e Tabela 4, variação do volume de Catalisador para Metanol).

TABELA 3

	EtOH (mL)	Óleo (mL)	Catalisador (mL)	Tempo de Reação (h)
1	5	0,5	0,125	3,5
2	5	0,5	0,100	3,5
3	5	0,5	0,075	>7
4	5	0,5	0,050	>7
5	5	0,5	0,150	3,5

TABELA 4

	MeOH (mL)	Óleo (mL)	Catalisador (mL)	Tempo de Reação (h)
1	5	0,5	0,125	5
2	5	0,5	0,100	5
3	5	0,5	0,075	>7
4	5	0,5	0,050	>7
5	5	0,5	0,150	5

Ao utilizar 0,10 mL de catalisador a reação se comporta de forma similar às reações efetuadas com 0,125 mL de catalisador (condição inicial). Dessa forma os testes com 0,5 mL de óleo, 5 mL dos álcoois 5 e 6 e 0,100 mL de catalisador, tanto para o etanol quanto para o metanol, são repetidos para averiguar a reprodutibilidade dos experimentos. Assim, pôde-se determinar a condição ideal para um bom desempenho da reação.

Ao término das reações é destilado o álcool excedente e pode-se observar separação de fases. A fase menos densa (superior) correspondente ao biodiesel é separada da fase mais densa (inferior), correspondente ao glicerol e catalisador.

As fases superiores, correspondentes ao biodiesel (etílico e metílico), são devidamente neutralizadas, primeiramente por lavagem com solução saturada de bicarbonato de sódio e posteriormente por lavagem com água destilada. O pH das águas de lavagem é monitorado com papel indicador até pH neutro.

O teor de ésteres etílicos e metílicos dos biodieseis preparados por essa metodologia são analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Na Figura 1 está apresentado o cromatograma por CLAE obtido de uma amostra preparada pela mistura dos biodieseis metílico e etílico, sintetizados de acordo com o procedimento descrito. Os componentes da mistura são identificados pela injeção de padrões analíticos puros. Não são observadas quantidades significativas de glicerol, mono-, di- e triacilglicerídeos.

Os produtos de reação são analisados quanto à acidez. O biodiesel metílico apresenta um teor de acidez de 0,100 mg KOH/g de amostra. E o biodiesel etílico acidez de 0,210 mg KOH/g de amostra, sendo que o limite descrito na Resolução 07 de 19/03/2008 (DOU 5 20/03/2008) da ANP é de 0,500 mg KOH/g.

Com esses resultados, óleos de milho, girassol e canola são submetidos às mesmas condições reacionais. Os óleos dos três vegetais são consumidos de forma similar ao óleo de soja.

Os resultados estão apresentados nas Tabelas 5, variação do óleo 10 vegetal para reação com EtOH e Tabela 6, para reação com MeOH.

TABELA 5

	Óleo	EtOH (mL)	Óleo (mL)	Catalisador (mL)	Tempo de reação (h)
1	Canóla	5	0,5	0,100	4
2	Girassol	5	0,5	0,100	4
3	Milho	5	0,5	0,100	4

TABELA 6

	Óleo	MeOH (mL)	Óleo (mL)	Catalisador (mL)	Tempo de reação (h)
1	Soja Usado em fritura	5	0,5	0,100	7
2	Canóla	5	0,5	0,100	7
3	Girassol	5	0,5	0,100	6
4	Milho	5	0,5	0,100	6

15 O tempo reacional está diretamente relacionado com a temperatura de reação visto que para temperaturas mais baixas a reação se processa de forma eficiente, entretanto o tempo reacional é maior. O mesmo equivale para maiores temperaturas nas quais o tempo reacional diminui.

20 A seguir são descritas reações com o glicerol obtido, em presença ou não do biodiesel produto da reação.

Assim, após conversão do triacilglicerídeo a biodiesel e remoção do álcool excedente, à mistura biodiesel/glicerol/catalisador podem ser adicionados os reagentes apropriados para conversão do glicerol nos aditivos.

Os produtos obtidos a partir do glicerol feito reagir com cetonas são hidroxiacetal e (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato.

Se o glicerol é feito reagir diretamente com anidrido acético é obtida a triacetina. Após a conversão do glicerol em triacetina, ocorre migração da triacetina para a fase contendo o biodiesel, separando-se do líquido iônico.

Alternativamente as fases podem ser separadas e a conversão pode ser realizada apenas com o L.I. e glicerol com a mesma eficiência.

Glicerol oriundo do processo de produção de biodiesel conforme a invenção é submetido à reação com acetona em agitação por 10 minutos, reação a qual pode ser feita na presença ou não do biodiesel produto. A reação é catalisada pelo líquido iônico presente no meio.

Quando a reação é feita na presença do biodiesel o produto final de conversão do glicerol migra para a fase mais apolar, neste caso é realizada a adição de anidrido acético ao meio reacional levando à obtenção do acetato correspondente (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato.

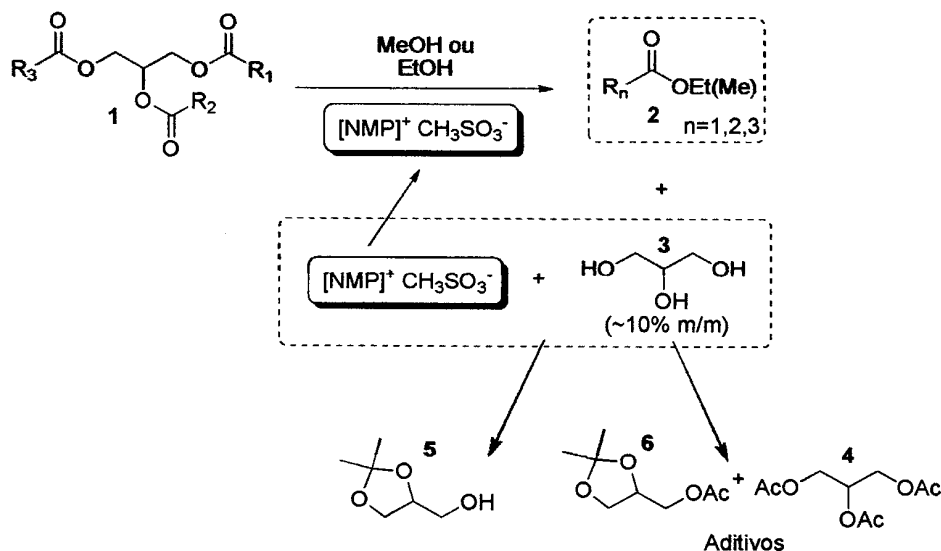
Caso o L.I. (líquido iônico) seja separado do biodiesel estará contido no mesmo o glicerol então a esta mistura pode ser adicionada 2-propanona ou outra cetona para a obtenção do acetal correspondente. Este pode ser isolado ou seguido da adição de anidrido acético para obtenção do acetato correspondente.

Para obtenção do tri-acetato do glicerol ou triacetina, a mistura do líquido iônico e glicerol é resfriada a 0°C então é adicionado anidrido acético. A reação é instantânea e apresenta desprendimento de calor. O produto é obtido com alto grau de pureza.

Ao final do processo a fase menos densa é composta por uma mistura de biodiesel e aditivo.

A fase mais densa é formada basicamente do líquido iônico (catalisador).

O Esquema 1 abaixo ilustra as reações e produtos obtidos.



ESQUEMA 1

5 onde

1 óleo de origem natural

2 biodiesel

3 glicerol

4 triacetina

10

5 hidroxicetal

6 (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato.

Cromatogramas a gás são obtidos para o biodiesel aditivado com hidroxicetal e (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato, indicando, por
15 comparação com padrões, a presença desses aditivos no biodiesel e conversão do glicerol.

A invenção será ilustrada a seguir com Exemplos, que não devem ser considerados limitativos da mesma.

EXEMPLO 1

20

Este Exemplo ilustra a preparação do catalisador Líquido iônico (L.I.) conforme procedimentos do estado da técnica.

A um balão contendo *N*-metilpirrolidona (0,1 mol) e benzeno (30 mL), é adicionado a 0°C ácido metanosulfônico (0,1 mol). Deixa-se a temperatura subir à temperatura ambiente e o meio reacional é mantido sob agitação por 4

horas. Em seguida o benzeno é removido por destilação a vácuo (90°C). Dessa forma, o líquido iônico é obtido quantitativamente.

EXEMPLO 2

Este é um Exemplo de Preparação de Biodiesel com L.I. preparado no Exemplo 1.

A um balão contendo o triacilglicerídeo (0,5 mL) é adicionado à temperatura ambiente o álcool correspondente (5 mL) e em seguida o líquido iônico (0,1 mL) previamente preparado conforme descrito no item anterior. O meio reacional é aquecido a 70 °C sob agitação e monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD). Após 3,5 horas sob agitação a mesma temperatura, ao balão reacional é acoplado um sistema de destilação e uma trompa de vácuo para remoção do excesso de álcool (destilação a vácuo = 25 a 30 mmHg). Após remoção do álcool excedente, a mistura é transferida para um funil de separação e deixada em repouso para que haja separação de fases. A fase inferior (líquido iônico + glicerol) é escoada e a fase composta pelo biodiesel é lavada seqüencialmente com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (0,25 mL) e água destilada (2 x 0,25 mL). De uma alíquota da última água de lavagem é medido o pH (7,0).

EXEMPLO 3

Este Exemplo ilustra a Preparação do Líquido iônico *in situ* (na presença do triacilglicerídeo).

A um balão contendo *N*-metilpirrolidona (1,9 mL, 11,6 mmol) e triacilglicerídeo (10 mL, 9,7 mmol), é adicionado a 0°C, ácido metanossulfônico (1,3 mL, 11,6 mmol). A mistura resultante é aquecida a temperatura ambiente e o meio reacional é mantido sob agitação por 4 horas. Em seguida é adicionado à temperatura ambiente o álcool correspondente (50 mL). A mistura reacional é aquecida a 70° C sob agitação e monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD). Após 3,5 horas sob agitação a mesma temperatura, ao balão reacional é acoplado um sistema de destilação e uma trompa de vácuo para remoção do excesso de álcool (destilação a vácuo = 25 a 30 mmHg). Após remoção do álcool excedente, a mistura é transferida para um funil de

separação e deixado em repouso para que haja separação de fases. A fase inferior (líquido iônico + glicerol) é escoada e a fase composta pelo biodiesel é lavada seqüencialmente com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (2,5 mL) e água destilada (2 x 2,5 mL). De uma alíquota da última água de lavagem é medido o pH (7,0).

EXEMPLO 4

Este Exemplo ilustra a Preparação de Biodiesel com concomitante conversão do glicerol a triacetina.

A um balão contendo o triacilglicerídeo (10 mL) é adicionado à temperatura ambiente o álcool correspondente (100 mL) e em seguida o líquido iônico (2,0 mL) previamente preparado conforme descrito anteriormente. O meio reacional é aquecido a 70 °C sob agitação e o andamento da reação é monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD) até total consumo do triacilglicerídeo. Após 3,5 horas sob agitação à mesma temperatura, ao balão reacional é acoplado um sistema de destilação e uma trompa de vácuo para remoção do excesso de álcool (destilação a vácuo = 25 a 30 mmHg). Após remoção do álcool excedente, a mistura resultante é refrigerada a 0°C e à mistura sob agitação é adicionado anidrido acético (6,03 mL, 54 mmol). Observa-se reação exotérmica. Após 30 minutos de agitação à mesma temperatura, o meio reacional é transferido para um funil de separação e deixado em repouso para que houvesse separação de fases. A fase inferior (líquido iônico) é escoada e a fase composta pelo biodiesel aditivado é lavada seqüencialmente com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (2 x 10 mL) e água destilada (2 x 10 mL). De uma alíquota da última água de lavagem é medido o pH (7,0).

EXEMPLO 5

Este Exemplo ilustra a Preparação do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol

A um balão contendo a mistura de glicerol (1,0 mL) e líquido iônico (2,5 mL), na presença ou ausência de biodiesel, é adicionada à temperatura ambiente 2-propanona (10 mL, 136 mmol) ou 2,2-dimetóxi-propano (16,7 mL, 136 mmol). A mistura reacional é agitada a temperatura ambiente e monitorada

por cromatografia em camada delgada até total conversão do glicerol ao produto. Quando 2-propanona é empregada, o produto é formado em rendimento superior a 96% após 10 minutos de reação a temperatura ambiente. O produto é extraído do meio reacional, após remoção do excesso de 2-propanona por vácuo, utilizando acetato de etila como solvente. A fase orgânica é lavada com bicarbonato de sódio (10 mL; sol. sat), cloreto de sódio (10 mL; sol sat.). Em seguida a fase orgânica é separada, secada com sulfato de magnésio e o solvente concentrado em evaporador rotatório. Em todos os experimentos é evidenciada conversão total do glicerol.

EXEMPLO 6

Este Exemplo ilustra a preparação do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato.

A um balão contendo a mistura de glicerol (1,0 mL) e líquido iônico (2,5 mL), na presença ou ausência de biodiesel, é adicionada à temperatura ambiente 2-propanona (10 mL, 136 mmol) ou 2,2-dimetóxi-propano (16,7 mL, 136 mmol). A mistura reacional é agitada a temperatura ambiente e monitorada por cromatografia em camada delgada até total conversão do glicerol ao produto. Quando 2-propanona é empregada, o produto é formado em rendimento superior a 96% após 10 minutos de reação a temperatura ambiente. O produto é extraído do meio reacional, após remoção do excesso de 2-propanona por vácuo, utilizando acetato de etila como solvente. Então o meio é resfriado a 0°C e anidrido acético (2 mL) é adicionado. O meio é aquecido a temperatura ambiente. O líquido iônico é separado. A fase orgânica é lavada com bicarbonato de sódio (10 mL; sol. sat.), cloreto de sódio (10 mL; sol sat.). Em seguida a fase orgânica é separada, secada com sulfato de magnésio e o solvente concentrado em evaporador rotatório. Em todos os experimentos é evidenciada conversão total do glicerol.

EXEMPLO 7

Este Exemplo ilustra a Preparação de triacetina.

A um balão contendo a mistura de glicerol (1,0 mL) e líquido iônico (2,5 mL), na presença ou ausência de biodiesel, é adicionado à temperatura

ambiente anidrido acético (6,03 mL). A reação é instantânea e o produto pode ser extraído do meio reacional.

Quando a reação é feita em ausência do biodiesel, o produto é removido do meio reacional por extração com hexano.

- 5 Quando a reação é feita em presença do biodiesel, o produto é extraído pela simples separação das fases, sendo que a fase do biodiesel contém o produto.

REIVINDICAÇÕES

1. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, a partir da transesterificação de triacilglicerídeos de origem natural e álcoois primários, **caracterizado por** compreender as etapas de:
 - a. combinar o triacilglicerídeo e N-metil-pirrolidona (NMP) em relação molar de 1, obtendo uma mistura triacilglicerídeo-NMP 1:1;
 - b. gerar *in situ* o catalisador líquido iônico da reação de transesterificação por adição a 0°C à mistura de "a" de ácido metanossulfônico em relação molar 1:1 para a NMP;
 - c. efetuar a reação de transesterificação por adição de excesso molar de álcool primário ao meio reacional contendo o triacilglicerídeo e o catalisador iônico de "b" e aquecer a 60-80°C sob agitação durante 3-5 horas obtendo produto biodiesel e glicerol;
 - d. retirar excesso de álcool do meio reacional de "c" por destilação sob pressão reduzida, obtendo uma mistura biodiesel / líquido iônico / glicerol;
 - e. separar fases glicerol e líquido iônico (inferior) e biodiesel (superior) da mistura de "d";
 - f. lavar fase superior de produto biodiesel e recuperar produto com pH neutro; e
 - g. separar e reciclar catalisador líquido iônico da fase inferior para o processo.
2. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com a reivindicação 1, ser **caracterizado pela** temperatura da etapa "c" ser obtida por aquecimento, sonicação ou microondas.
3. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com a reivindicação 1, ser **caracterizado** por alternativamente, após a etapa "d" efetuar reações de cetalização com cetonas em C₂-C₁₂ sobre a mistura biodiesel, glicerol e líquido iônico, obtendo biodiesel aditivado.

4. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com a reivindicação 1, ser **caracterizado** por alternativamente, após a etapa “d” efetuar reações de cetalização com aldeídos em C₂-C₁₂ sobre a mistura biodiesel, glicerol e líquido iônico, obtendo biodiesel aditivado.
5. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, ser **caracterizado pelo** biodiesel aditivado conter entre 0,1 e 20% em peso de cetals ou acetals de glicerol.
6. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com a reivindicação 1, ser **caracterizado por** alternativamente, após a etapa “e” efetuar reações de cetalização com aldeídos em C₂-C₁₂ sobre o conteúdo da fase inferior (glicerol e líquido iônico), obtendo aditivos para diesel.
7. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com a reivindicação 1, ser **caracterizado por** alternativamente, após a etapa “d” efetuar reações de cetalização com aldeídos em C₂-C₁₂ sobre o conteúdo da fase inferior (glicerol e líquido iônico), obtendo aditivos para diesel.
8. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4 ou 5, ser **caracterizado por** preparar biodiesel aditivado com cetals e acetals por mistura de biodieseis contendo proporções requeridas de cada um dos aditivos.
9. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** alternativamente, após a etapa “d” fazer reagir anidrido acético com a fase glicerol da mistura biodiesel / líquido iônico / glicerol, obtendo biodiesel aditivado com triacetina.
10. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, **caracterizado por** adicionalmente fazer reagir anidrido acético após a reação de cetonas ou aldeídos, com a fase glicerol, obtendo biodiesel aditivado com os acetatos correspondentes.

11. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, **caracterizado por** fazer reagir anidrido acético com a fase glicerol da mistura biodiesel / líquido iônico / glicerol, obtendo biodiesel aditivado com triacetina.
12. **Processo de produção de biodiesel e de biodiesel aditivado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 6, 7 ou 8, **caracterizado pelo** biodiesel aditivado conter entre 0,1 e 20% em peso de acetatos, acetil-acetais ou acetil-cetais de glicerol.

FIG. 1

