REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102012006421-9

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

(21) Número do Depósito: BR 102012006421-9

(22) Data do Depósito: 22/03/2012

(43) Data da Publicação Nacional: 19/11/2013

(51) Classificação Internacional: C07C 67/02; C07C 1/207; C07C 7/04; B01J 29/06; C10L 1/02.

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE EM ROTA INTEGRADA E BIOQUEROSENES ASSIM OBTIDOS

(73) Titular: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 46068425000133. Endereço: CIdade Universitária "Zeferino Vaz", Distrito de Barão Geraldo, Campinas, SP, BRASIL(BR), 13083-970

(72) Inventor: NÍVEA DE LIMA DA SILVA; CESAR BENEDITO BATISTELLA; MARIA REGINA WOLF MACIEL; RUBENS MACIEL FILHO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 22/03/2012, observadas as condições legais. Patente concedida conforme ADI 5.529/DF, que determina a alteração do prazo de concessão.

Expedida em: 02/05/2023

Assinado digitalmente por:
Alexandre Dantas Rodrigues
Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE EM ROTA INTEGRADA E BIOQUEROSENES ASSIM OBTIDOS

Campo da invenção

Refere-se o presente pedido de patente a dois processos subseqüentes de produção de bioquerosene, que correspondem a combustíveis de origem vegetal com características e/ou propriedades semelhantes com as do querosene de origem fóssil. O primeiro processo origina um combustível constituído por mistura de ésteres. Já o segundo processo possibilita a obtenção de um produto constituído por hidrocarbonetos, com composição semelhante ao querosene de origem fóssil. Ressalta-se que, ambos os processos originam biocombustíveis de baixo custo.

Possui aplicabilidade industrial direcionada a empresas produtoras de etanol e/ou biocombustíveis. Esta tecnologia está inserida no mercado dos biocombustíveis e combustíveis provenientes de fontes renováveis.

Fundamentos da invenção

O querosene é um combustível de origem fóssil responsável por emissões de poluentes nocivos ao meio ambiente. Os impactos ambientais locais gerados pela atividade aérea são variados. Abrangem poluição do solo e da água, passando por ruído a problemas na qualidade do ar local. Nesse sentido, essa tecnologia apresenta a obtenção de combustíveis de origem vegetal, alternativos ao querosene de aviação que visa reduzir as emissões de poluentes e possui baixa toxidade.

O querosene, também designado por petróleo iluminante ou óleo de parafina, é um líquido resultante da destilação fracionada do petróleo, com temperatura de ebulição entre 150 e 290 graus Celsius, fração entre a gasolina e o óleo diesel. É uma combinação complexa de hidrocarbonetos (alifáticos, naftênicos e aromáticos) com um número de carbonos na sua maioria dentro do intervalo de C9 a C16, produzida por destilação do petróleo bruto, com faixa de destilação compreendida entre 150°C e 239°C.

O biodiesel é definido pela American Society for Testing Materials (ASTM), como um combustível líquido sintético, originário de matéria prima renovável e constituída por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais.

O freqüente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamentos dos combustíveis fósseis vêm motivando inúmeros pesquisadores pela busca de combustível alternativo. Essa preocupação também existe por parte dos ambientalistas visando reduzir a poluição provocada pelo uso do diesel e foi intensificada após o Protocolo de Kyoto.

A utilização do biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo todo, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido a inúmeras vantagens, tais como:

- é um combustível produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, resíduos de fritura ou gordura animal. A utilização de resíduos como matéria-prima reduz os custos com tratamento de esgotos e disposição de resíduos.

- é biodegradável. Estudos mostram que o biodiesel de óleo de soja e canola são facilmente absorvidos pelo meio ambientes. A utilização de misturas contendo 20% v/v de biodiesel (B20) aumenta a biodegradabilidade do diesel em presença de água. Além disso, foi observado o crescimento de algas em tanques de estocagem de biodiesel.

- é um combustível não tóxico, pois a utilização de biodiesel provoca redução substancial na emissão de monóxido de carbono e material particulado. Além disso, é livre de enxofre e aromáticos, impede a formação de fuligem, pois possui 10% v/v de oxigênio. A utilização de 20% v/v de biodiesel ao diesel reduz a emissão de dióxido de carbono em 15,66% v/v.

Algumas tecnologias apresentam o processo de produção de hidrocarbonetos de origem renovável. Na patente US6.987.79 B2 foi utilizada biomassa como matéria prima para a produção de gás de síntese. O gás de síntese é produzido através de um processo chamado *Solene's plasma gasification vitrification (SPGV) technology*. Em seguida, através do processo

de Fischer Tropsch (*F-T synthesis*) é obtido biodiesel, nafta e bioquerosene. Essa tecnologia é mais cara que a tecnologia proposta, porque utiliza plasma, entre outras tecnologias que aumentam o custo de produção inviabilizando um sistema em grande escala.

As tecnologias US0264061A1/ 0111599A1 e AU2010201903-A1 utilizam biomassa (madeira) como matéria prima para a produção de combustíveis, mediante Fischer Tropsch. O principal inconveniente dessas tecnologias é que a maior parte dos produtos obtidos possui característica semelhante ao diesel e não querosene.

Já a tecnologia US0015459A1/ 0105814A1/ 0092724A1 realize a produção de hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos e ésteres. Nesse processo ocorre uma série de reações (*hidrogenação, ketonization, hydrodeoxygenation, isomerization*), que ocasianam o aumento do custo do processo. Essas reações transformam triglicerídeos, ésteres, ácidos graxos em hidrocarbonetos.

A US7589243 utiliza matéria prima proveniente de biomassa e difere do pedido aqui solicitado que utiliza matéria prima constituída por ácidos graxos e/ou triacilglicerois. Vantagem do processo proposto esta no baixo custo e produção mais rápida o que facilitaria um processo contínuo.

A US7.915.460B2 produz hidrocarbonetos mediante hidrogenação, decarboxilação e hidrodeoxigenação. Processo pode ser utilizado para óleos vegetais, gordura e lamas. Processo flexível, pois pode ser utilizado para várias matérias primas. Desvantagem: pode ocorrer a formação de compostos com alto peso molecular ocasionando a desativação de catalisadores.

A tecnologia US7.972.392 B2, utiliza biomassa como matéria prima e converte em hidrocarbonetos por de hidrocarbonetos de C5-C11 e alcoóis de C2-C8 mediante gaseificação de biomassa e Fischer Tropsch. Processo com alto custo em comparação tecnologia proposta.

US 0215137A1 Utiliza a fermentação para transformar açucares em bicombustíveis, o produto obtido tem característica de alcoóis. Essa

tecnologia utiliza uma rota de produção de bicombustível longa e inviável. Além disso, produz alcoóis que não podem ser usados em aeronaves, pois possuem características diferentes do querosene de origem fóssil e alto custo.

As patentes JPO 2011052077-A/ WO2011025002-A1 apresentam a produção de bioquerosene a partir de óleos vegetais, gordura animal e outras matérias primas que contenham glicerídeos e oxigênio mediante dehidrogenação e hidrogenação. Esses inventos utilizam catalisadores bifuncionais contendo metal do grupo 8 da tabela periódica. Processo possui custo superior a tecnologia aqui proposta.

A grande vantagem deste processo como um todo é que ele não requer ciclização (reação de reforma, como nos outros processos existentes de produção de bioquerosene) e a etapa seguinte de hidrogenação (hidrocraqueamento) somente é utilizada na fase final, e num percentual pequeno de material em relação à matéria prima original. Nos processos patenteados toda a matéria prima é hidrogenada encarecendo e dificultando muito seus processos.

O uso de ésteres na etapa de descarboxilação é extremamente importante, pois se consegue obter a reação em condições suaves de processo, com mínima geração de coque e com obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene, ou seja, entre C9 a C16, e com compostos cíclicos, fato dificultado se utilizar óleos vegetais na forma de triacilgliceróis, requerendo temperaturas operacionais bem mais elevadas e com formação importante de coque.

Breve descrição da invenção

O presente pedido de patente de invenção descreve a produção de dois biocombustíveis que são alternativas ao querosene de origem fóssil. Um combustível oxigenado, constituído por mistura de ésteres com alta pureza e características semelhantes as do querosene. Podendo esse combustível ser utilizado em *blends* com o querosene fóssil, ou puro mediante a utilização de anti-congelantes.

Resumidamente, óleos vegetais, de preferência àqueles mais ricos em ácidos graxos de cadeias curtas, são submetidos a um processo de transesterificação e, a seguir, são separados a glicerina e o álcool. Na etapa seguinte, é obtido o bioquerosene (oxigenado) por meio da destilação molecular que o separa de forma muito eficiente e com alto grau de pureza.

A glicerina aqui obtida pode ser processada para elaborar produtos de maior valor agregado, como o etanol.

O segundo combustível obtido nesse processo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos com cadeias lineares e cíclicas, que possui a composição similar ao do querosene fóssil. Podem ser utilizado em blends ou puro, sem a necessidade de utilização de anti-congelantes.

Resumidamente, os subprodutos obtidos na etapa anterior, são submetidos a uma reação de descarbonilação obtendo-se hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados. Após separação destas duas classes de produtos por destilação, obtêm-se os hidrocarbonetos puros que é o bioquerosene na forma de hidrocarbonetos, e também os compostos mais pesados, que são os oxigenados, estes são encaminhados para próxima etapa de processamento para a reação de descarboxilação (ou hidrogenação). Após a hidrogenação, obtém-se outra corrente de hidrocarbonetos que, dependendo das condições operacionais, podem ser, ou bioquerosene, ou biogasolina.

De forma alternativa, nesta etapa poderia ter partido com matéria prima dos ésteres obtidos após a transesterificação, sem passar pela destilação molecular que, neste caso, não obteria, portanto, os bioquerosenes oxigenados daquela etapa.

Breve descrição da figura

A figura 1 demonstra um fluxograma do processo de obtenção de bioquerosene de forma a detalhar a sequência de reações que ocorrem na invenção, assim como as etapas de purificação dos produtos obtidos.

Descrição detalhada da invenção

Refere-se o presente pedido de patente de invenção a dois processos de produção de bioquerosene, que correspondem a dois

combustíveis de origem vegetal com características e/ou propriedades semelhantes com as do querosene de origem fóssil. O primeiro processo origina um combustível constituído por mistura de ésteres, aqui será chamado de bioquerosene tipo 1 [bioquerosene (1)]. Já o segundo processo possibilita a obtenção de um produto constituído por hidrocarbonetos, com composição semelhante ao querosene de origem fóssil que será chamado de bioquerosene tipo 2 [bioquerosene (2)]. Ressalta-se que, ambos os processos originam um substituto do querosene de origem fóssil com baixo custo.

A Figura 1 apresenta um fluxograma de processo que descreve a sequência de reações que ocorrem nesse processo.

Inicialmente prepara-se a matéria prima contendo ácidos graxos, na forma de triglicerídeos, com cadeias graxas variando de C8 a até C22, e posteriormente são obtidas misturas de ésteres provenientes de reações de transesterificação, esterificação, acilação de oleofinas ou condensação de aldeidos. Ressalta-se que, a reação de transesterificação fornece maior conversão em menor tempo, por esse motivo será preferencialmente tratada nesse estudo, uma vez que esse fator contribuirá com a redução do custo do processo e viabilizará a produção em grande escala em processos contínuos.

Essa reação pode ocorrer em diferentes condições de temperatura e pressão, a especificação dessas condições está em função do tipo de matéria prima e do tipo de equipamento usado na reação. Os ésteres são normalmente produzidos por meio de reatores de agitação contínua em batelada (BSTR). Atualmente, diversos tipos de sistemas vêm sendo estudados visando o aumento da eficiência destes processos e consequentemente, a produção de forma mais rápida e econômica. Como exemplos desses sistemas podem ser citados: reatores de agitação contínua em série; a destilação reativa; reatores de alta rotação; reatores com ultrasson; micro-ondas; micro-reatores; reatores com placas de troca térmica; reatores tubulares em série com reatores de agitação contínua; coluna com resina de troca-iônica; reator com duas fases (líquida-gasosa) a altas temperaturas; reatores oscilatórios (Harvey, 2003).

A transesterificação é normalmente realizada em reatores com agitação contínua, em presença de catálise básica e alcoóis de baixo peso molecular. Os produtos desta reação são 90 % peso de ésteres e 10 % peso de glicerina. Em seguida, os ésteres podem ser separados utilizando um processo de purificação de alto vácuo, que possibilita a obtenção de uma mistura de ésteres de baixo peso molecular (C < 16), com alto grau de pureza (>99 % peso.), chamado de **bioquerosene (1)**. Outra opção é a utilização dos ésteres como matéria prima para a produção de hidrocarbonetos (ver na Figura 1), via direta de HC. Ressalta-se que esse processo pode ocorrer à pressão atmosférica ou sob vácuo e entre temperaturas de 200 a 600°C.

Basicamente para se obter o **bioquerosene 1**, deve-se se seguir as seguintes etapas:

a) Prepara-se a matéria prima contendo materiais ricos em glicerídeos, e pelo menos um álcool de cadeia curta de C1 a C5, e pelo menos um catalisador (homogêneo e/ou heterogêneo) realizada a pressão atmosférica;
b) Promove-se a reação de transesterificação (Pressão atmosférica e temperatura entre ambiente a até 150°C);
c) Purifica-se o produto obtido por alto vácuo, com pressões da ordem de 0,001 a 5 mmHg ou $1,33.10^{-6}$ a 10^{-2} bar.

O resíduo do processo de destilação é constituído de ésteres pesados (C > 16), esta corrente é submetida à reação de descarbonilação realizada em reatores de leito fixo ou fluidizado e em presença de zeólitas como catalisadores. Essa reação consiste no aquecimento dos ésteres, num reator (leito fixo ou fluidizados) suportado ou preenchido por zeólitas sob temperaturas entre 150 a até 600°C, preferencialmente de 250 a 450°C, obtendo-se uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados contendo aproximadamente 50% de cada corrente.

O produto dessa reação (mistura de hidrocarbonetos + compostos oxigenados) é submetido a um processo de separação, como a destilação atmosférica, sendo obtida uma fração constituída por hidrocarbonetos

compatíveis com a composição do querosene de origem fóssil, esses hidrocarbonetos são chamados de **bioquerosene (2)**.

A corrente constituída de compostos oxigenados é submetida à reação de descarboxilação e/ou hidrogenação na presença de um catalisador de hidrogenação comercial, e sob pressão. Em seguida, o produto desta reação é purificado mediante destilação a pressão atmosférica, obtendo-se hidrocarbonetos, que são chamados de **bioquerosene (2)** e hidrocarbonetos com cadeias menores (C < 9), que podem ser utilizados como biogasolina. Dependendo das condições operacionais das etapas anteriores, como condução em temperaturas menores, ou maiores, podem aumentar ou diminuir os rendimentos em biquerosene, respectivamente.

Ressalta-se que, ambos os bioquerosenes podem ser utilizados em *blends* com o querosene de origem fóssil, sendo que ao **bioquerosene (1)** por ser constituído por mistura de ésteres deve ser adicionado anticongelantes caso seja utilizado puro. O **bioquerosene (2)** é semelhante ao querosene de origem fóssil, em termos de composição e propriedades físicas.

Tabela 1 – Propriedades do Bioquerosene 1

CARACTERÍSTICA	VALOR OBTIDO	LIMITE (ANP)	ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	límpido	claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente	Visual / -	Visual / D 4176 (Procedimento 1)
COMPOSIÇÃO				
Aromáticos, máx (3) ou	0% volume	25,0% volume	14.932	D 1.319
Aromáticos totais, máx. (3)		26,5	-	D 6.379
Enxofre Total, máx.	0% massa	0,30 % massa	6.563 , 14.875	D 1.266, D 1.552

			, 14.533 , -	D 2.622, D 4.294, D 5.453
Enxofre mercaptídico, máx. ou Ensaio Doctor (4)	0% massa	0,0030% massa	6.298	D 3.227
	Negativo	Negativo	14.642	D 4.952
Componentes na expedição da refinaria produtora (5)				
Fração hidroprocessada	0% volume	Anotar	-	-
Fração severamente hidroprocessada	0% volume	Anotar	-	-
VOLATILIDADE				
Destilação (6)			9.619	D 86
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)	251°C	anotar		
10% vol. Recuperados, máx.	°C	205,0		
50% vol. Recuperados	°C	anotar		
90% vol. Recuperados	°C	anotar		
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.	343°C	300,0		
Resíduo, máx.	<0,05% volume	1,5		
Perda, máx.	% volume	1,5		
Ponto de Fulgor, mín.	50°C	40,0 ou	7.974	D 56
		38,0	-	D 3.828
Teor de mono, di e triglicerídeos	0,5%	-	-	BS EM 14105-03
Massa Específica a 20°C (7)	834,8kg/m3	771,3 – 836,6	7.148 ou 14.065	D 1.298 ou D 4.052

FLUIDEZ				
Viscosidade a - 20°C, máx.	3,02 (mm2/s) cst	8,0	10.441	D 445
COMBUSTÃO				
Naftalenos, máx.	0% volume	3,00	-	D 1.840

A glicerina que é o subproduto da reação de transesterificação pode ser utilizada para a obtenção de diversos produtos químicos. Dentre as principais utilizações da glicerina estão a indústria de cosméticos que absorve 40% de toda a produção, a indústria alimentícia que utiliza 24%, já a produção de resinas e ésteres utiliza 18% de glicerina, por fim a indústria farmacêutica absorve 11%, entre outras aplicações. Nesse estudo pretende-se reaproveitar a glicerina visando a obtenção de etanol, que será utilizado como matéria prima para reação de transesterificação. O reaproveitamento da glicerina visa reduzir o custo da reação, uma vez que será utilizada na produção de um dos reagentes da reação de transesterificação. Além da redução do custo do processo, o reaproveitamento desse subproduto contribuirá para diminuição da geração de resíduos do processo. Haja vista que existe um excedente de glicerina no mercado proveniente do processo de produção de biodiesel, não sendo viável comercialização desse subproduto.

Dois processos podem ser utilizados na produção de etanol a partir da glicerina. Esses processos serão descritos a seguir.

O primeiro processo consiste em degradação térmica da glicerina, entre 750°C e 900°C, para obtenção de gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio). Em seguida, o gás de síntese é convertido em etanol através da reação conhecida como síntese direta.

$$2CO_{(g)} + 4H_{2(g)} \leftrightarrow C_2H_5OH_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

O segundo processo consiste na fermentação da glicerina em presença da bactéria Escherichia Coli, dando origem a uma mistura de butanol e etanol. A reação será descrita a seguir.

Exemplo de concretização

A seguir serão apresentadas as conversões obtidas em cada etapa do processo de obtenção de bioquerosene.

Primeira etapa: Reação de transesterificação (20 < T < 150°C), e preferencialmente entre 30 e 60°C.

Conversão: 85 – 99% em peso.

Segunda etapa: Reação de descarbonilação (150 < T < 650°C) e preferencialmente entre 250 e 450°C

Conversão: Aproximadamente 50% em peso de hidrocarbonetos e Aproximadamente 50% peso de compostos oxigenados.

Terceira etapa: Descarboxilação e/ou hidrogenação (5 < P < 100 bar), preferencialmente entre 10 e 50 bar.

Conversão em bioquerosene: 70 - 80% de hidrocarbonetos com número de carbonos entre 9 e 16 (9<C<16).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de bioquerosene em rota integrada **caracterizado por** obter bioquerosene (1) e bioquerosene (2) e compreender as seguintes etapas:

a) Preparação da matéria prima realizada a pressão atmosférica contendo materiais ricos em glicerídeos e pelo menos um álcool de cadeia curta de C1 a C5 e pelo menos um catalisador homogêneo e/ou heterogêneo;

b) Promoção da reação de transesterificação em pressão atmosférica e temperatura entre ambiente a até 150ºC;

c) Purificação do produto obtido na reação (b) por alto vácuo compreendendo uma pressão na ordem de 0,001 a 5 mmHg ou $1{,}33.10^{-6}$ a 10^{-2} bar obtendo o **bioquerosene (1)**;

d) Obtenção de resíduo constituído de ésteres pesados (C > 16) obtidos da etapa (C);

e) Descarbonilação realizada em reatores de leito fixo ou fluidizado e em presença de zeólitas como catalisadores sob temperaturas entre 250 a 450°C;

f) Obtenção de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados contendo aproximadamente 50% de cada corrente;

g) Separação do produto da reação realizado em (f) por destilação atmosférica;

h) Obtenção de uma fração constituída por hidrocarbonetos compatíveis com a composição do querosene de origem fóssil;

i) Reação de descarboxilação e/ou hidrogenação da corrente constituída de compostos oxigenados; e

j) Purificação do produto da reação (i) mediante destilação a pressão atmosférica obtendo-se **bioquerosene (2)** e hidrocarbonetos com cadeias menores (C < 9).

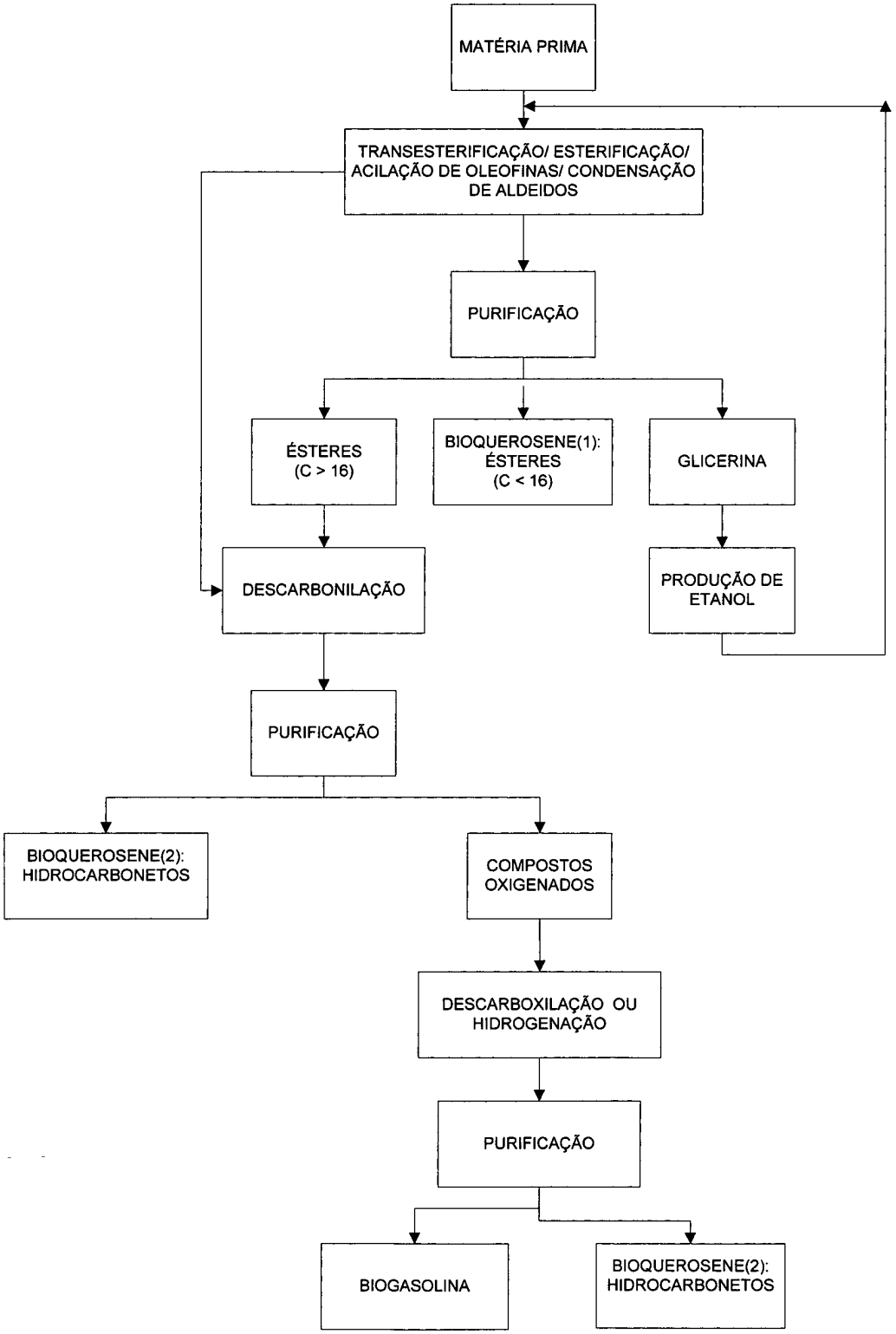

MATÉRIA PRIMA
TRANSESTERIFICAÇÃO/ ESTERIFICAÇÃO/ ACILAÇÃO DE OLEOFINAS/ CONDENSAÇÃO DE ALDEIDOS
PURIFICAÇÃO
ÉSTERES (C > 16)
BIOQUEROSENE(1): ÉSTERES (C < 16)
GLICERINA
DESCARBONILAÇÃO
PRODUÇÃO DE ETANOL
PURIFICAÇÃO
BIOQUEROSENE(2): HIDROCARBONETOS
COMPOSTOS OXIGENADOS
DESCARBOXILAÇÃO OU HIDROGENAÇÃO
PURIFICAÇÃO
BIOGASOLINA
BIOQUEROSENE(2): HIDROCARBONETOS

Figura 1