



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

(21) PI 1105825-0 A2

(22) Data do Depósito: 22/12/2011

(43) Data da Publicação: 01/03/2016
(RPI 2356)



(54) **Título:** CATALISADORES A BASE DE GUANIDINAS, SUPORTE COMPREENDENDO CATALISADORES A BASE DE GUANIDINA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE SUPORTE COM GUANIDINAS, E, USO DE GUANIDINAS PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

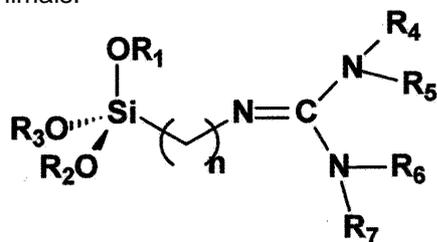
(51) **Int. Cl.:** B01J 27/24; C11C 3/00; C10L 1/02

(52) **CPC:** B01J 27/24; C11C 3/003; C10L 1/02

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, COLORMINAS COLORIFÍCIO E MINERAÇÃO S/A

(72) **Inventor(es):** JAIRTON DUPONT, JOÃO MARCIO BALBINO, RENATO CATALUNA VESES, GUNTER EBELING, ELIANA WEBER DE MENEZES, HELIO COSTET DE MASCHEVILLE LENGELER

(57) **Resumo:** CATALISADORES A BASE DE GUANIDINAS, SUPORTE COMPREENDENDO CATALISADORES A BASE DE GUANIDINA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE SUPORTE COM GUANIDINAS, E, USO DE GUANIDINAS PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL. A presente invenção descreve guanidinas substituídas e um material baseado em guanidinas substituídas, ambos com propriedades catalíticas. São descritos ainda o método de obtenção das guanidinas substituídas e o método de impregnação destas guanidinas nos suportes sólidos. Os catalisadores descritos na presente invenção podem ser usados de forma homogênea ou heterogênea, sendo que na forma heterogênea são preferencialmente suportados numa matriz sólida. Os catalisadores descritos na presente invenção são bastante ativos em reações de catálise básica, principalmente na obtenção de biodiesel através da transesterificação alcoólica de óleos vegetais e animais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

CATALISADORES A BASE DE GUANIDINAS, SUPORTE COMPREENDENDO
CATALISADORES A BASE DE GUANIDINA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
SUPORTE COM GUANIDINAS, E, USO DE GUANIDINAS PARA OBTENÇÃO DE
5 BIODIESEL

Campo da Invenção

A presente invenção descreve guanidinas substituídas e um material baseado em guanidinas substituídas, ambos com propriedades catalíticas. São
10 descritos ainda o método de obtenção das guanidinas substituídas e o método de impregnação destas guanidinas nos suportes sólidos. Os catalisadores descritos na presente invenção podem ser usados de forma homogênea ou heterogênea, sendo que na forma heterogênea são preferencialmente suportados numa matriz sólida. Os catalisadores descritos na presente
15 invenção são bastante ativos em reações de catálise básica, principalmente na obtenção de biodiesel através da transesterificação alcoólica de óleos vegetais e animais. A presente invenção se situa no campo da química e da biotecnologia.

Antecedentes da Invenção

Guanidinas e biguanidinas são bases fortes e suas basicidades estão no intervalo de bases inorgânicas comuns tais como hidróxidos alcalinos e carbonatos. Essas moléculas possuem grupos polares, como oxigênio e nitrogênio, que são fundamentais como centros de coordenação, Possuem,
25 ainda, alta seletividade e atividade nas reações de transesterificação sob condições de reação homogênea e heterogênea. Quando em fase heterogênea e suportadas em matrizes sólidas conforme as guanidinas descritas na presente invenção, estes catalisadores possuem inúmeras vantagens tais como pequena ou nenhuma corrosão, fácil manuseio e separação, reutilização
30 do catalisador e redução da quantidade de resíduos tóxicos.

No âmbito patentário, foram encontrados alguns documentos descrevendo guanidinas e seu uso.

O pedido de patente internacional WO 2007/143803-A1 (*Method useful for transesterification of vegetable oil and animal fat to corresponding alkyl ester involves use of guanidine salt derivatives/quaternary ammonium salts transformed into respective hydroxide and alkoxide*, Lopes C. O; Da Silva M. A J) usa como estratégia a aplicação de bases fortes, derivadas de sais de guanidinas, ancoradas em polímeros e resinas como catalisadoras para a reação de transesterificação alcoólica de óleos vegetais e gorduras animais sob condições variadas de temperatura, tempo de reação e proporção de reagentes.

O pedido de patente europeu EP 2 096 127 e sua respectiva família de patentes descreve a aplicação de resinas acrílicas e estirênicas contendo o grupo guanidina com dois substituintes alquil-terciários com 4 a 22 átomos de carbono na transesterificação de ésteres com alcoóis de cadeia curta. Nestes casos, foram necessários longos tempos de reação para produzir bons rendimentos.

O artigo de U. Schuchardt, R. M. Vargas, G. Gelbard, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 109 (1996) 37 descreve a conversão de óleo de soja e metanol em biodiesel, catalisada por guanidinas suportadas em polímeros de poliestireno clorometilado.

No artigo de E.A. Faria, H.F. Ramalho, J.S. Marques, P.A.Z. Suarez; A.G.S. Prado, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 72, por sua vez, tem-se a metanólise de óleo de soja catalisada por tetrametilguanidina ancorada em sílica gel, tendo o catalisador mantido 62% de sua atividade por nove ciclos reacionais consecutivos.

Encontram-se na literatura e na técnica, portanto, alguns exemplos de sistemas catalíticos heterogêneos ativos contendo guanidinas suportadas para a transesterificação alcoólica de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. No entanto, ainda não existe nenhum sistema catalítico que empregue o sólido aqui descrito, bem como seu processo de obtenção, e o sólido por si próprio

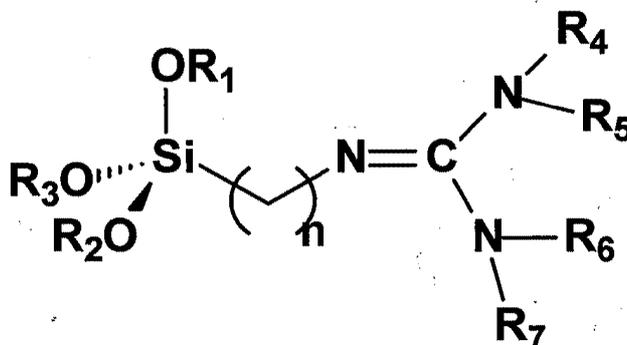
diferenciando-se também pela possibilidade de manutenção da atividade catalítica total por ciclos reacionais consecutivos.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Sumário da Invenção

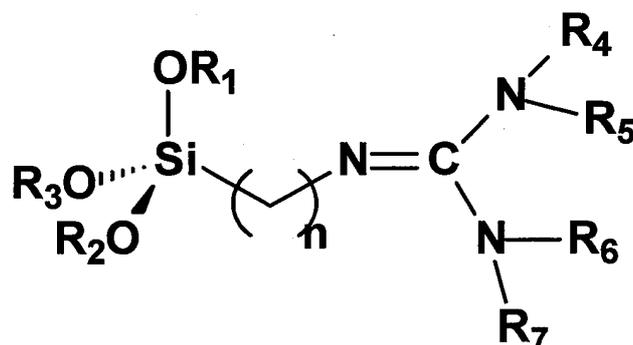
De um modo geral, a presente invenção descreve a obtenção de catalisadores e os catalisadores em si. Os catalisadores descritos na presente invenção são guanidinas modificadas quimicamente e guanidinas modificadas quimicamente suportadas em matrizes sólidas. Os catalisadores descritos nesta invenção são ativos para reações de catálise básica, principalmente para processos de transesterificação de óleos vegetais e animais com álcoois.

É, portanto, um objeto da presente invenção catalisadores de guanidina caracterizados por compreenderem a fórmula (I):



onde R₁, R₂ e R₃ são grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono, preferencialmente 1 a 3 átomos de carbono; n indica o tamanho da cadeia entre os grupos amino e alquilsilano, podendo conter até 10 átomos de carbono, preferencialmente; R₄, R₅, R₆ e R₇ são átomos de hidrogênio ou grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono ou ainda grupos cicloalquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono.

É, portanto, um objeto adicional da presente invenção suportes sólidos compreendendo em sua superfície catalisadores de guanidina caracterizados por compreenderem a fórmula (I):



onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono, preferencialmente 1 a 3 átomos de carbono; n indica o tamanho da cadeia entre os grupos amino e alquilsilano, podendo conter até 10 átomos de carbono, preferencialmente; R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são átomos de hidrogênio ou grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono ou ainda grupos cicloalquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono.

É, adicionalmente, um objeto adicional da presente invenção o processo de produção de suportes com guanidinas ancoradas compreendendo a ancoragem por meio químico e/ou físico e/ou por incorporação ao sólido insolúvel.

Em uma realização preferencial, o processo de ancoragem da guanidina no suporte sólido se dá primeiramente através da ativação do suporte auxiliado por vácuo e aquecimento na faixa de 70-150 °C por um período de 2 a 24 horas. Após a etapa de ativação do suporte sólido, a mistura dos reagentes é feita em uma suspensão utilizando solventes orgânicos sob condições de refluxo, normalmente entre 90-150 °C por um período de 24-96 horas. A lavagem do material obtido é feita com solventes polares próticos e em seguida é seco numa faixa de temperatura de 70-150 °C entre 2-10 horas.

Em uma realização preferencial, os suportes obtidos podem ser utilizados para a síntese de catalisadores heterogêneos, tais como, mas não se limitando a, zeólitas, argilominerais, alumina e sílica.

É, também, um objeto adicional da presente invenção o uso das guanidinas compreendendo a fórmula (I) em reações de catálise básica,

principalmente para obtenção de biodiesel através da transesterificação alcoólica de óleos vegetais e animais.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão
5 descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

Na Figura 1, onde se apresenta a estrutura geral dos catalisadores de guanidina, R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de
10 carbono, preferencialmente 1 a 3 átomos de carbono; n indica o tamanho da cadeia entre os grupos amino e alquilsilano, podendo conter até 10 átomos de carbono, preferencialmente; R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são átomos de hidrogênio ou grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono ou ainda grupos cicloalquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono.

15 Na Figura 2, ilustra-se a reação de organofuncionalização de suportes sólidos com os catalisadores de guanidina para a produção de catalisadores heterogêneos com as guanidinas suportadas.

Descrição Detalhada da Invenção

20 Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

Exemplo 1. Realização Preferencial

25 O produto obtido da transesterificação de tais óleos, utilizando o catalisador aqui descrito, é o biodiesel.

Guanidinas e biguanidinas são bases fortes e suas basicidades estão no intervalo de bases inorgânicas comuns tais como hidróxidos alcalinos e carbonatos. Essas moléculas possuem grupos polares, como oxigênio e
30 nitrogênio, que são fundamentais como centros de coordenação. Possuem, ainda, alta seletividade e atividade nas reações de transesterificação sob

condições de reação homogênea e heterogênea. Quando em fase heterogênea, suportadas em matrizes sólidas, estes catalisadores possuem inúmeras vantagens tais como pequena ou nenhuma corrosão, fácil manuseio e separação, reutilização do catalisador e redução da quantidade de resíduos tóxicos. A figura 1 representa a estrutura Markush das guanidinas modificadas com atividade catalítica para reações básicas, especialmente as de transesterificação. A figura 2 esquematiza o modo de como se dá a ancoragem da guanidina no suporte sólido.

Para a ancoragem das guanidinas modificadas, descritas na presente invenção, diferentes suportes podem ser empregados na síntese dos catalisadores heterogêneos, tais como zeólitas, argilominerais, alumina e sílica. As guanidinas são ancoradas, química e fisicamente, ou incorporadas ao sólido insolúvel. O processo de ancoragem da guanidina no suporte sólido se dá primeiramente através da ativação do suporte auxiliado por vácuo e aquecimento na faixa de 70-150 °C por um período de 2 a 24 horas. Após a etapa de ativação do suporte sólido, a mistura dos reagentes é feita em uma suspensão utilizando solventes orgânicos sob condições de refluxo, normalmente entre 90-150 °C por um período de 24-96 horas. A lavagem do material obtido é feita com solventes polares próticos e em seguida é seco numa faixa de temperatura de 70-150 °C entre 2-10 horas.

Para melhor compreensão do presente objeto de proteção, são citados no próximo item alguns exemplos não limitantes.

• DIÁRIO DE LABORATÓRIO

Exemplo 1: Síntese da guanidina substituída

Um dos agentes silanizantes foi preparado pela reação de quantidades equivalentes de díciclo-hexilcarbodiimida (DCC) e 3-aminopropiltrimetoxissilano (APMS) em tolueno anidro. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento a 100°C por 24 horas. Decorrido esse período, evaporou-se o tolueno sob pressão reduzida, obtendo-se o produto desejado sob forma de óleo viscoso.

Exemplo 2: Síntese da guanidina substituída ancorada em suporte sólido

Suspenderam-se 40,0g de sílica, previamente seca à 150°C sob vácuo, por três horas, e 20,0g do agente silanizante em tolueno anidro. A mistura foi mantida sob refluxo a 110°C por 48 horas. Transcorrido esse período, o sólido
5 obtido foi exaustivamente lavado com etanol e água destilada, seco em estufa à 100°C por duas horas e caracterizado por algumas técnicas físico-químicas. Bandas intensas são observadas em 1100 cm⁻¹ e 480 cm⁻¹, características do estiramento fora do plano e da flexão da ligação Si-O, respectivamente. A banda que aparece em 820 cm⁻¹ deve-se à absorção de camadas octaédricas.
10 As bandas pouco intensas em 2950 cm⁻¹ e 1615 cm⁻¹ caracterizam, nessa ordem, o carbono tetraédrico de grupo orgânico ligado à superfície e o estiramento da ligação C=N, evidência da modificação do suporte com o agente silanizante, como descrito por E.A. Faria, H.F. Ramalho, J.S. Marques, P.A.Z. Suarez; A.G.S. Prado, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 72.

15 Os perfis difratométricos do catalisador e do suporte foram obtidos em um Difratorômetro Siemens, modelo D500, usando fonte de radiação Cu K α no intervalo de 2° a 70°. Tendo-se obtido o mesmo perfil para ambas as amostras, SiGPMS e SiO₂, concluiu-se que esta última não tem sua estrutura modificada pela incorporação do agente orgânico à sua superfície, destacando-se o pico a
20 2 θ = 21,8° característico da fase hidrato de silicato (SiO₂ X H₂O), conforme destacado por C. Samart, P. Sreetongkittikul, C., Sookman, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 922.

As curvas termogravimétricas do sólido catalisador foram investigadas em um instrumento TGA-DTA SDT, modelo Q600, com uma taxa de aquecimento de
25 20°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 700°C, sob atmosfera de ar. As curvas obtidas exibiram duas perdas de massa principais da temperatura ambiente até 400°C. A primeira perda, a 150°C, referente à desorção de moléculas de água e a segunda, a 400°C, correspondente à desorção do composto orgânico, cuja taxa de incorporação à superfície do suporte,
30 calculada por integração dos picos, foi de aproximadamente 14,0%.

A quantidade de silano GPMS que pode ser imobilizado na superfície do suporte está diretamente relacionada à área superficial e ao volume de poro deste. Tais dados foram determinados através das isotermas de adsorção-desorção de gás N₂ das amostras sólidas previamente desgaseificadas a 150°C e 0,01 Pa, na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido, em um equipamento Micromeritics, modelo Tristar II (Tabela 1). A área superficial específica foi determinada pelo método desenvolvido por S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309, e o diâmetro e o volume de poros foram determinados pelo método descrito por E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

Tabela 1. Características texturais do suporte e catalisador.

| Amostra | Área Superficial BET (m ² g ⁻¹) | Volume de poro BJH (cm ³ g ⁻¹) | Tamanho de poro BJH (Å) |
|--------------------|--|---|-------------------------|
| SiO ₂ * | 300-400 | 0,9-1,2 | 100 |
| SiO ₂ | 343,14 | 0,93 | 97,49 |
| SiGPMS | 301,50 | 0,71 | 83,69 |

*Valores indicados pela Merck, empresa fornecedora do produto.

Verificou-se a redução da área superficial específica e do volume de poro da amostra SiGPMS comparada à SiO₂, o que se deve à ocupação dos sítios ativos pelo composto orgânico adsorvido, que bloqueia a absorção de moléculas de nitrogênio na superfície, conforme sugerido por J. A. A. Sales, A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyhedron*, 21 (2002) 2647. Além disso, mesmo considerando a flexibilidade da cadeia de silano GPMS, a espessura de cobertura do grupo sobre a superfície deveria ser próxima a 1 nm. Assim, o tamanho dos poros diminuiu cerca de 1,4 nm, significando a imobilização de forma muito dispersa.

Tabela 2. Conteúdo orgânico do suporte e catalisador.

| Amostra | C (% m/m) | H (m/m) | (% N m/m) | (% Conteúdo Orgânico Total (% m/m)) |
|---------|-----------|---------|-----------|-------------------------------------|
| SiGPMS | 11,93 | 1,99 | 2,42 | 16,34 |

| | | | | |
|------------------|-------|------|------|-------|
| SiO ₂ | 0,15 | 0,74 | 0,04 | 0,93 |
| Diferença | 11,78 | 1,25 | 2,38 | 15,41 |

A quantidade de silano GPMS imobilizado na superfície foi também determinada por análise elementar do conteúdo percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio em um analisador CHN Perkim Elmer M, modelo 2400. A amostra silanizada apresentou um percentual orgânico 15,41% superior ao da sílica de partida (Tabela 2).

Exemplo 3: Testes catalíticos

As reações de transesterificação foram feitas variando-se as condições experimentais de temperatura, razão molar álcool/óleo vegetal (metanol/óleo de soja como exemplo) e quantidade de catalisador em meio reacional, esta calculada com referência à massa de óleo de soja e ao conteúdo obtido por análise elementar. Os testes foram feitos em um sistema de aquecimento em banho, usando um reator de aço inoxidável com agitação mecânica e temperatura controlada. O reator foi preenchido com as quantidades dos reagentes e catalisador e pressurizado com gás nitrogênio à temperatura ambiente. Em todos os casos, o tempo de reação foi de 3 horas e a pressão de 50 kgf cm⁻². Após a reação, o catalisador foi separado por filtração, lavado com metanol e seco em estufa à 100°C por 2 horas. O produto resultante foi colocado em um funil de separação e lavado com água destilada. A fase inferior (água e glicerol) foi descartada e a fase superior (biodiesel e/ou óleo de soja) foi seca em uma coluna com sulfato de magnésio anidro.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um Shimadzu LC-20A equipado com detector de espalhamento de luz evaporativo (ELSD) e coluna Shim-Pack (C-18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno) cuja temperatura foi mantida à 35°C. O volume de injeção de amostra foi de 20 µL e o fluxo de 1 mLmin⁻¹. As amostras foram diluídas em 2-propanol:hexano (5:4, v/v). A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção das amostras e dos compostos padrões (triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e biodiesel metílico). Um gradiente ternário de 57 min. foi empregado: 30% água + 70% acetonitrila em 0 min,

100% de acetonitrila em 15 min, 50% de acetonitrila e 50% de 2-propanol:hexano (5:4, v/v) em 30 min, seguido de eluição isocrática com 50% de acetonitrila e 50% de 2-propanol:hexano (5:4, v/v) nos últimos 27 min, conforme metodologia desenvolvida por M. Holcapek, P. Jandera, J. Fischer, B. Proles, *Journal of Chromatography A* 58 (1999) 13.

Resultados dos testes catalíticos

*Tabela 3: Condições e rendimentos obtidos em reações de metanólise do óleo de soja em sistema em batelada utilizando como catalisador o sólido SiGPMS.**

| Teste | Tr (°C) | RM | GPMS (%) | M (%) | D (%) | T (%) | B (%) | C (%) |
|-------|---------|----|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 200 | 30 | 3,40 | 0,9 | 1,3 | 0,1 | 97,7 | 99,9 |
| 2 | 150 | 30 | 3,40 | 1,2 | 1,7 | 0,2 | 96,9 | 99,8 |
| 3 | 120 | 30 | 3,40 | 3,2 | 2,3 | 0,7 | 93,8 | 99,3 |
| 4 | 100 | 30 | 3,40 | 1,2 | 2,5 | 1,4 | 94,9 | 98,6 |
| 5 | 80 | 30 | 3,40 | 3,5 | 0,9 | 0,1 | 95,5 | 99,9 |
| 6 | 70 | 30 | 3,40 | 1,4 | 6,5 | 1,3 | 90,8 | 98,7 |
| 7 | 60 | 30 | 3,40 | 1,2 | 5,6 | 37,6 | 55,6 | 62,4 |
| 8 | 50 | 30 | 3,40 | 3,2 | 6,8 | 42,3 | 47,7 | 57,7 |
| 9 | 80 | 20 | 3,40 | 1,5 | 4,9 | 1,2 | 92,4 | 98,8 |
| 10 | 80 | 15 | 3,40 | 2,7 | 3,5 | 56,3 | 37,5 | 43,7 |
| 11 | 80 | 10 | 3,40 | 1,9 | 2,7 | 70,2 | 25,2 | 29,8 |
| 12 | 80 | 6 | 3,40 | 1,1 | 1,4 | 92,2 | 5,3 | 7,8 |
| 13 | 80 | 20 | 2,55 | 1,2 | 1,3 | 1,9 | 95,6 | 98,1 |
| 14 | 80 | 20 | 1,70 | 1,6 | 1,9 | 0,8 | 95,7 | 99,2 |
| 15 | 80 | 20 | 1,36 | 1,4 | 1,3 | 5,7 | 91,6 | 94,3 |
| 16 | 80 | 20 | 0,85 | 1,2 | 3,4 | 23,7 | 71,7 | 76,3 |

*Todas as reações foram realizadas em reator sob 50kgf/cm² de pressão e pelo período de três horas; Tr- temperatura de reação; RM- Razão molar metanol/óleo de soja; GPMS- percentual de silanizante em meio reacional calculado de acordo com os dados de análise elementar, que nos fornece a quantidade de material orgânico ancorado no suporte; Produtos: M-

monoglicerídeos, D- diglicerídeos, T- triglicerídeos, B- biodiesel, ou metilésteres, C- conversão total.

Estes exemplos demonstram que o catalisador SiGPMS aqui descrito
exibe alta atividade na transesterificação do óleo de soja com metanol para
5 sistema em batelada, sendo que a conversão varia em função das três
variáveis trabalhadas aqui: temperatura, razão molar metanol/óleo de soja e
quantidade de catalisador. A Tabela 3 demonstra que a maior quantidade de
biodiesel foi obtida para condições mínimas otimizadas de 80°C de
temperatura, razão molar igual a 20 e 1,70% de silano GPMS em meio
10 reacional (teste 14).

Exemplo 4: Reutilização dos catalisadores

Os testes 17 a 22, listados na Tabela 4, descrevem os experimentos
realizados para se verificar a possibilidade de recuperação e reutilização do
catalisador. Verifica-se que este tem sua atividade catalítica mantida durante os
15 sete ciclos reacionais testados, com conversões maiores que 98,0%.

*Tabela 4: Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise do óleo de soja em sistema em batelada recuperando o catalisador SiGPMS.**

| Testes | Ciclo | M (%) | D (%) | T (%) | B (%) | C (%) |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 17 ^a | 2º | 2,3 | 1,9 | 0,9 | 94,9 | 99,1 |
| 18 ^b | 3º | 2,4 | 3,9 | 1,3 | 92,4 | 98,7 |
| 19 ^c | 4º | 2,1 | 2,2 | 0,3 | 95,4 | 99,7 |
| 20 ^d | 5º | 0,9 | 1,3 | 1,8 | 96 | 98,2 |
| 21 ^e | 6º | 1,9 | 3,0 | 1,1 | 94 | 98,9 |
| 22 ^f | 7º | 1,5 | 1,1 | 1,9 | 95,5 | 98,1 |

* Todas as reações foram realizadas em reator sob 50kgf/cm² de pressão e
20 pelo período de três horas, com as demais condições reacionais exibidas no
teste 14; ^areação realizada com o catalisador recuperado do teste 14; ^breação
realizada com o catalisador recuperado do teste 17; ^creação realizada com o
catalisador recuperado do teste 18; ^dreação realizada com o catalisador
recuperado do teste 19; ^ereação realizada com o catalisador recuperado do

teste 20; ^freação realizada com o catalisador recuperado do teste 21; Produtos: M- monoglicerídeos, D- diglicerídeos, T- triglicerídeos, B- biodiesel, ou metilésteres, C- conversão total.

Teste 23

5 O teste 23 mostrado na Tabela 5 abaixo exhibe a atividade catalítica do sólido SiGPMS na metanólise do óleo de soja nas condições otimizadas do teste 14 e à pressão ambiente, demonstrando que a pressurização do sistema faz-se desnecessária à obtenção de metilésteres naquelas condições, o que constitui um fator economicamente favorável à aplicação do sólido.

10 *Tabela 5: Condições e rendimento reacionais obtido na reação de metanólise do óleo de soja em sistema em batelada utilizando como catalisador o sólido SiGPMS.*

| Teste | P (kgf cm ⁻²) | M (%) | D (%) | T (%) | B (%) | C (%) |
|-------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 23 | 1,046* | 2,3 | 1,9 | 0,9 | 94,9 | 99,1 |

15 *Pressão ambiente do dia conforme dados do Climatempo (www.climatempo.com.br); Demais condições análogas àquelas exibidas no teste 14; Produtos: M- monoglicerídeos, D- diglicerídeos, T- triglicerídeos, B- biodiesel, ou metilésteres, C- conversão total.

Exemplo 5

20 *Tabela 6. Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise do óleo de soja em sistema em fluxo contínuo empregando como catalisador o sólido SiGPMS.**

| Testes | Tr (°C) | FM (g/h) | FO (g/h) | M (%) | D (%) | T (%) | B (%) | C (%) |
|--------|---------|----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 24 | 100 | 4,39 | 5,95 | 0,3 | 1,3 | 84,5 | 13,9 | 15,6 |
| 25 | 100 | 2,20 | 3,00 | 1,7 | 2,1 | 79,3 | 16,7 | 20,7 |
| 26 | 130 | 2,20 | 3,00 | 2,0 | 2,8 | 74,5 | 20,8 | 25,5 |
| 27 | 130 | 1,64 | 1,36 | 0,5 | 0,7 | 72,9 | 25,6 | 26,8 |
| 28 | 150 | 1,64 | 1,36 | 2,1 | 2,0 | 65,3 | 30,6 | 34,7 |

*O fluxo foi mantido por uma pressão de 50kgf/cm² de gás nitrogênio; Frações dos produtos foram recolhidas e analisadas, após estabilização da temperatura

de reação, com intervalo mínimo de 60 min.; Tr- temperatura de reação; FM- fluxo de metanol; FO- fluxo de óleo de soja; Produtos: M- monoglicerídeos, D- diglicerídeos, T- triglicerídeos, B- biodiesel, ou metilésteres, C- conversão total.

Os testes 24 a 27, listados na Tabela 6, demonstram que o sólido
5 SiGPMS aqui descrito e reivindicado apresenta atividade catalítica para a transesterificação do óleo de soja com metanol também para sistema em fluxo contínuo, sendo que a maior conversão obtida foi resultante da reação a 150°C de temperatura e fluxo reduzido dos reagentes metanol (1,64 g/h) e óleo de soja (1,36 g/h), demonstrando a dependência do rendimento com estas
10 variáveis.

A invenção aqui descrita permite uma ampla variedade de condições reacionais para a obtenção de biodiesel via transesterificação metanólica do óleo de soja, para ambos os sistemas de batelada e de fluxo contínuo, não havendo formação de sabões ou emulsões no final da reação e permitindo a
15 recuperação e reutilização completa do catalisador.

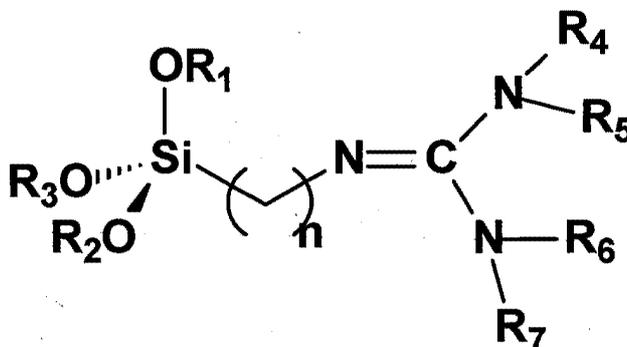
Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

CATALISADORES A BASE DE GUANIDINAS, SUPORTE COMPREENDENDO
 CATALISADORES A BASE DE GUANIDINA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
 SUPORTE COM GUANIDINAS, E, USO DE GUANIDINAS PARA OBTENÇÃO DE
 BIODIESEL

5

1. Catalisadores baseados em guanidina caracterizados por compreenderem a fórmula (I):



10

onde R₁, R₂ e R₃ são grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono, preferencialmente 1 a 3 átomos de carbono; n indica o tamanho da cadeia entre os grupos amino e alquilsilano, podendo conter até 10 átomos de carbono, preferencialmente; R₄, R₅, R₆ e R₇ são átomos de hidrogênio ou grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono ou ainda grupos cicloalquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono.

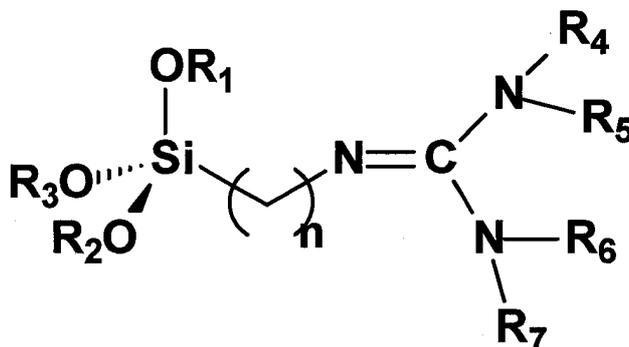
15

2. Catalisadores, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelos grupos R₁, R₂ e R₃ serem grupos alquilas com 1 a 3 átomos de carbono.

3. Catalisadores, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por serem homogeneamente ou heterogeneamente suportados.

20

4. Suportes sólidos caracterizados por compreenderem catalisadores baseados em guanidina compreendendo a fórmula (I):



onde R₁, R₂ e R₃ são grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono, preferencialmente 1 a 3 átomos de carbono; n indica o tamanho da cadeia entre os grupos amina e alquilsilano, podendo conter até 10 átomos de carbono, preferencialmente; R₄, R₅, R₆ e R₇ são átomos de hidrogênio ou grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono ou ainda grupos cicloalquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono.

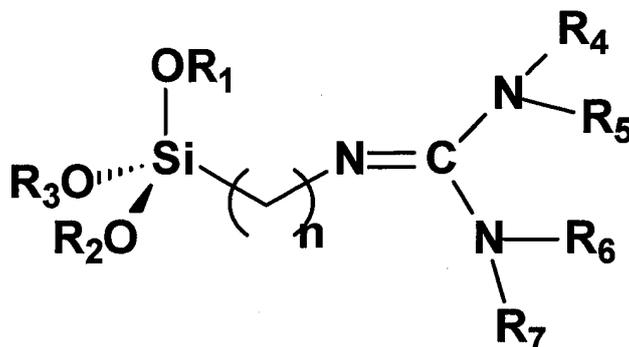
5. Suportes, de acordo com a reivindicação 4, caracterizados pelos grupos R₁, R₂ e R₃ serem grupos alquilas com 1 a 3 átomos de carbono.

6. Suportes, de acordo com a reivindicação 4, caracterizados por serem homoganeamente ou heterogeneamente suportados.

7. Suportes, de acordo com a reivindicação 4, caracterizados por serem suportados em estruturas inorgânicas.

8. Suportes, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizados pelos suportes inorgânicos serem escolhidos do grupo que compreende sílica, alumina e/ou bentonita, utilizados em separado ou em conjunto.

9. Processo de produção de suportes sólidos ativados caracterizado por compreender a etapa ancoragem por meio químico e/ou físico e/ou por incorporação ao sólido insolúvel de catalisadores baseados em guanidinas compreendendo a fórmula (I)



onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono, preferencialmente 1 a 3 átomos de carbono; n indica o tamanho da cadeia entre os grupos amino e alquilsilano, podendo conter até 10 átomos de carbono, preferencialmente; R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são átomos de hidrogênio ou grupos alquilas contendo de 1 a 24 átomos de carbono ou ainda grupos cicloalquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo suporte ser ativado por desidratação sob vácuo.

10 11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por compreender a etapa de desidratação do suporte em temperaturas na faixa de 70-150 °C.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 9 ou 11, caracterizado pela desidratação ocorrer durante um período de 2-24 horas.

15 13. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo suporte compreender a impregnação da guanidina substituída através das etapas de:

- a) mistura dos reagentes;
- b) aquecimento;
- 20 c) lavagem do material;
- d) secagem do material.

alquilas contendo de 5 a 8 átomos de carbono;

e por serem utilizados em reações de catálise básica.

20. Uso, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por ser para obtenção de biodiesel através da transesterificação alcoólica de óleos vegetais e animais.
- 5

FIGURAS

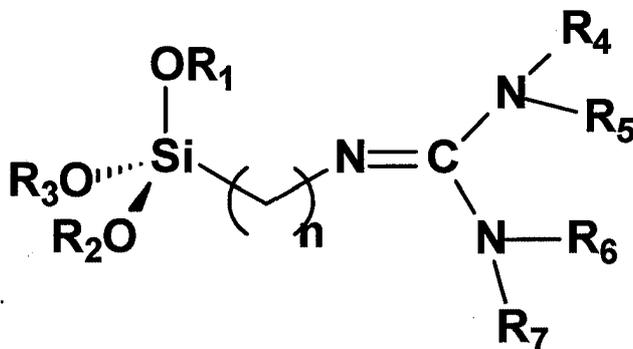


Figura 1

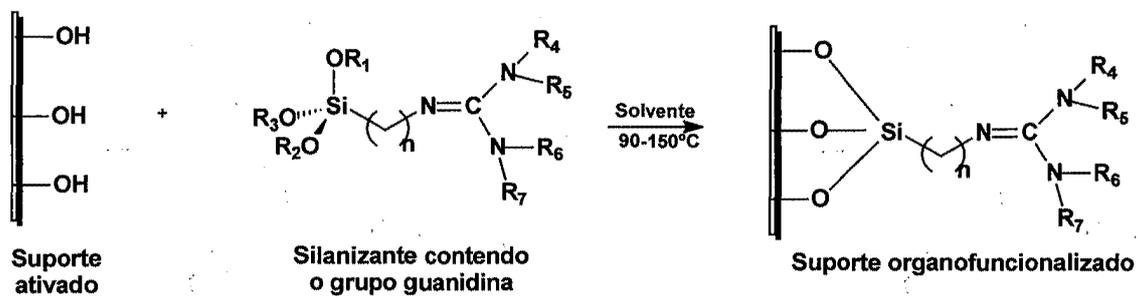


Figura 2

Resumo

CATALISADORES A BASE DE GUANIDINAS, SUPORTE COMPREENDENDO
CATALISADORES A BASE DE GUANIDINA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
SUPORTE COM GUANIDINAS, E, USO DE GUANIDINAS PARA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL

5

A presente invenção descreve guanidinas substituídas e um material baseado em guanidinas substituídas, ambos com propriedades catalíticas. São descritos ainda o método de obtenção das guanidinas substituídas e o método de impregnação destas guanidinas nos suportes sólidos. Os catalisadores descritos na presente invenção podem ser usados de forma homogênea ou heterogênea, sendo que na forma heterogênea são preferencialmente suportados numa matriz sólida. Os catalisadores descritos na presente invenção são bastante ativos em reações de catálise básica, principalmente na obtenção de biodiesel através da transesterificação alcoólica de óleos vegetais e animais.

10

15