

(12) **PEDIDO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2015.06.29	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE AVEIRO
(30) Prioridade(s):	CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SANTIAGO 3810-193 AVEIRO PT
(43) Data de publicação do pedido: 2016.12.29	SAPEC QUÍMICA, SA. PT
(45) Data e BPI da concessão: /	(72) Inventor(es):
	ARTUR JORGE DE FARIA FERREIRA PT
	BRUNO MIGUEL MARQUES GODINHO PT
	RICARDO JORGE BOTAS NEVES DOS SANTOS PT
	NUNO VASCO DA COSTA GAMA BATISTA DE MELO PT
	ANA MARGARIDA MADEIRA VIEGAS DE BARROS TIMMONS PT
	(74) Mandatário: ANABELA TEIXEIRA DE CARVALHO EDIFÍCIO NET, RUA DE SALAZARES 842 4149-002 PORTO PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE CRUDE GLICEROL**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO/DESSALINIZAÇÃO DO CRUDE GLICEROL, COMO O QUE RESULTA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, COM ELEVADOS TEORES DE SAIS INORGÂNICOS, DE FORMA A OBTER GLICEROL COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE SAIS. O PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DO CRUDE GLICEROL COM UM ELEVADO TEOR SAL COMPREENDE AS SEGUINTE ETAPAS: MISTURAR CRUDE GLICEROL COM UM ÁLCOOL SECUNDÁRIO OU TERCÁRIO DE C3-C10, OU SUAS MISTURAS; PERMITIR A FORMAÇÃO DE DUAS FASES DA MISTURA ANTERIOR E SEPARAR AS REFERIDAS FASES; REMOVER OS ÁLCOOIS DA FASE LÍQUIDA, EM PARTICULAR POR EVAPORAÇÃO, E RECOLHER O GLICEROL OBTIDO. ESTA INVENÇÃO PODE SER UTILIZADA COMO UM PROCESSO EFICIENTE DE PRÉ LIMPEZA DO CRUDE GLICEROL, DE FORMA A OBTER UM CRUDE GLICEROL COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE SAIS, TORNANDO POSSÍVEL A UTILIZAÇÃO EFICIENTE DE TECNOLOGIAS DE PERMUTA IÓNICA OU DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA OBTENÇÃO DE GLICEROL COM GRAUS DE PUREZA MUITO ELEVADOS.

R E S U M O
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE CRUDE GLICEROL

A presente invenção diz respeito a um processo para a purificação/dessalinização do crude glicerol, como o que resulta da produção de biodiesel, com elevados teores de sais inorgânicos, de forma a obter glicerol com baixa concentração de sais.

O processo para a purificação do crude glicerol com um elevado teor sal compreende as seguintes etapas:

misturar crude glicerol com um álcool secundário ou terciário de C3-C10, ou suas misturas; permitir a formação de duas fases da mistura anterior e separar as referidas fases; remover os álcoois da fase líquida, em particular por evaporação, e recolher o glicerol obtido.

Esta invenção pode ser utilizada como um processo eficiente de pré limpeza do crude glicerol, de forma a obter um crude glicerol com baixa concentração de sais, tornando possível a utilização eficiente de tecnologias de permuta iónica ou de separação por membranas para obtenção de glicerol com graus de pureza muito elevados.

D E S C R I Ç Ã O
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE CRUDE GLICEROL

Domínio técnico

[0001] A presente invenção refere-se a um processo de dessalinização/purificação de crude glicerol com elevado teor de sal, em particular com teores de sal superior a 2 % (m/m), de preferência superior 3 % (m/m).

[0002] Esta invenção também pode ser utilizada como um processo eficiente de pré limpeza do crude glicerol, de forma a obter um crude glicerol com baixa concentração de sais, o que já torna possível a utilização eficiente de tecnologias de permuta iónica ou de separação por membranas para obtenção de glicerol com ordem de pureza muito elevada.

Antecedentes

[0003] Nos últimos anos, a tecnologia de combustíveis com base no biodiesel tem sido desenvolvida e aplicada em todo o mundo como uma alternativa viável à utilização de combustíveis fósseis. O crude glicerol é o principal subproduto resultante da produção de biodiesel. O aumento da produção de biodiesel tem resultado numa grave crise de resíduos, uma vez que por cada 10 kg de biodiesel produzidos, se obtém 1 kg crude glicerol como subproduto (M. S. Ardi, M. K. Aroua, and N. A. Hashim, "Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1164-1173, 2015.)

[0004] O biodiesel é produzido através da transesterificação, de óleos vegetais e/ou gorduras animais

com metanol ou etanol, catalisada por uma base como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio. Para além disso, os ácidos gordos presentes com os triglicerídeos terão de ser neutralizados por um catalisador básico. Como resultado, se a quantidade de ácidos gordos for elevada, no fim do processo, a concentração de sais e o teor em água no crude glicerol será ainda maior. Tipicamente, o crude glicerol resultante tem na sua composição várias impurezas, incluindo sais de ácidos gordos, sais alcóxido, sais inorgânicos, "matéria orgânica, não glicerol" (MONG), água e álcool por reagir. Este glicerol com teor elevado de impurezas, superior a 10% m/m, tem um valor comercial reduzido criando um problema de stocks aos produtores de biodiesel que têm problemas em colocar este subproduto no mercado, acumulando-o assim nas suas instalações. Por este motivo, é essencial encontrar soluções que acrescentem valor a este subproduto. Por outro lado, o glicerol com elevada pureza, tem um valor comercial relevante para o mercado, particularmente para as indústrias alimentares, farmacêutica e cosmética (M. S. Ardi, M. K. Aroua, and N. A. Hashim, "Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1164-1173, 2015).

[0005] Para responder a este mercado, os processos de purificação do crude glicerol necessitam de novas tecnologias mais eficientes, rápidas e baratas.

[0006] A remoção de sais dos polióis tem sido estudada desde longa data. A aplicação de técnicas de extração líquido-líquido para concentrar, extrair e recuperar polióis como a glicerina de soluções aquosas, foi patenteada em 1948 por E. J. Clifton da firma Colgate-Palmolive e revista em 1949, no documento US2436209. Para soluções aquosas de

glicerina contendo impurezas como sais inorgânicos, o documento descreve que, após o contacto de soluções aquosas de glicerina com solventes orgânicos, são obtidas duas fases, uma fase líquida rica em glicerina e uma fase aquosa rica em sais. O processo completo envolve extrações líquido-líquido sucessivas com diferentes solventes orgânicos, mas o grau de pureza da glicerina obtida não é revelado.

[0007] Recentemente em 2013, o documento CN102503014 de Sufei et al. descreve a utilização de n-butanol para processar águas residuais salinas de glicerol. Usando n-butanol entre 30 e 70 °C, e uma coluna de extração, obtém-se duas fases: uma fase superior rica em glicerol, e uma fase aquosa inferior. Esta fase inferior é filtrada, sendo o filtrado reenviado para a coluna de extração para reprocessamento. Depois de uma de várias destilações da fase superior sob vácuo, é obtido glicerol com uma pureza de 99,9%.

[0008] Contudo, apesar destas contribuições, a purificação do crude glicerol resultante da produção de biodiesel é bastante diferente da purificação de soluções aquosas de glicerina. A tecnologia de purificação do crude glicerol, obtido como subproduto da produção de biodiesel, consiste numa adaptação da tecnologia utilizada na indústria de produção de sabão, a qual utiliza destilações a pressão reduzida e outros tratamentos como a permuta iónica e passagem por carvão ativado. Geralmente, o processo de purificação típico do glicerol envolve três passos: (i) a remoção de substâncias extra glicerol, que pode ser conseguida durante as neutralizações com ácidos fortes, onde os ácidos gordos livres e alguns sais são removidos, (ii) a evaporação de elementos voláteis (água, álcoois) e (iii) um passo final que consiste no refinamento do glicerol e que

pode incluir diferentes combinações de métodos de purificação. Estes incluem a destilação a vácuo, a permuta iónica, e a separação e adsorção por membranas. Técnicas como a neutralização (aplicação de ácido fortes), a permuta iónica e a tecnologia de membranas têm sido consideradas úteis para a remoção de sais. Por sua vez, a destilação a pressão reduzida, permite obter glicerol com grau de pureza de 96,6% e com um baixo teor em cinzas (0,03%). Porém, este processo é energeticamente muito exigente. A quantidade de energia necessária para a vaporização e a decomposição térmica, torna o processo dispendioso devido à elevada capacidade calorífica específica do glicerol.

[0009] Sendo a composição do crude glicerol variável e dependente da origem da matéria-prima usada, o processo de purificação também é, necessariamente, diferente e tem que ser adaptado. Além disso, a escolha dos processos de purificação do glicerol dependem da sua aplicação final, a qual está associada ao grau de pureza e custo final. Nos casos em que o glicerol é essencialmente para aplicações técnicas, a presença de alguns contaminantes é aceitável (>96,6% glicerol). Contudo, para a utilização do glicerol nos sectores alimentar e farmacêutico é exigido um elevado grau de pureza ($\geq 99,5\%$ glicerol) .

[0010] Independentemente do método de purificação selecionado, a neutralização (utilização de ácidos fortes) é geralmente usada como pré tratamento do crude glicerol para remover o catalisador e os sabões. A reação do ácido com os sabões resulta em ácidos gordos livres e a reação com o catalisador básico origina sais e água. Este processo é amplamente usado como primeiro passo e tem provado ser bastante útil. Contudo, a remoção dos sais inorgânicos e

iões livres é incompleta, tipicamente entre 5 a 10% da massa do crude glicerol são sais e iões livres.

[0011] As técnicas de purificação com base na permuta iónica são capazes de remover vários tipos de impurezas como os ácidos gordos, sais inorgânicos e iões livres do crude glicerol. A primeira aplicação comercial de uma unidade de permuta iónica para purificar crude glicerol (na indústria de sabão) começou em Los Angeles, na Califórnia em 1951, usando três pares de permutadores iónicos e um leito misto. O glicerol obtido era de qualidade elevada (99%) e comparável com o glicerol obtido por destilação. No entanto, mais tarde foi descoberto que o processo de separação não era eficiente devido ao reduzido número de locais de permuta iónica por unidade de volume. A utilização de resinas de permuta iónica ácidas foi adotada para adaptar esta técnica à purificação de crude glicerol obtido na produção de biodiesel, de forma a eliminar vários tipos de sais como os sais de ácidos gordos (5-50%), sais inorgânicos (1-5%) e ainda iões livres. A aplicação de resinas de permuta iónica é um método eficiente, de baixo custo e não apresenta dificuldades no scale-up do processo. Todavia, outros aspetos como a incrustação, a saturação e a necessária regeneração das resinas têm de ser melhorados. Assim, o custo da regeneração química das resinas torna-se elevado para quantidades de sais entre 5 a 7% e impraticável para quantidades superiores a estas, gama de valores que ocorrem no crude glicerol.

[0012] Uma técnica alternativa para a purificação de glicerol consiste no uso de membranas. Este processo baseia-se na diferença de potencial químico e da pressão hidrostática entre duas fases separadas por uma membrana. Estas membranas funcionam como uma barreira que separa e restringe o transporte de vários elementos químicos de forma

seletiva. Têm sido publicados vários relatórios e alguns exemplos envolvendo a combinação em série de diferentes tipos de membranas. Usando este tipo de estratégia, com séries de duas ou mais membranas de nanofiltração ou osmose inversa obteve-se glicerol com um grau de pureza elevado (99%) partindo de crude glicerol da produção de biodiesel.

[0013] De forma a tirar maior partido desta técnica, tecnologias envolvendo a combinação de diferentes tipos de membranas têm sido desenvolvidas. Como exemplo, a tecnologia patenteada de membranas de electro-pressão de alto rendimento (High Efficiency Electro-Pressure Membrane (HEEPMTM)), desenvolvida pela EET Corporation. Também associada à purificação do crude glicerol, tem vindo a ser explorada a destilação por membranas. A força motriz desta técnica de separação é o gradiente da pressão de vapor que resulta da diferença de temperatura ao longo da membrana. A vantagem principal da destilação por membrana está associada à baixa incrustação de resíduos nas membranas. Contudo, a maior limitação é o baixo fluxo transmembranar, para a qual têm surgido propostas de combinação com outras técnicas de membrana como a micro, ultra e nanofiltração, de forma a superar este problema. Apesar de todos os aspetos positivos da tecnologia de membranas, a sua utilização a nível industrial não está muito difundida devido às suas desvantagens como a incrustação e a necessidade constante de limpeza, a durabilidade limitada e a disponibilidade de membranas adaptadas para operações específicas.

[0014] O uso da tecnologia de eletrodeionização - EDI - para a remoção de sais do crude glicerol foi recentemente descrita no documento WO 2010/033817 A2, por Haselow et al. Dispositivos de EDI combinam resinas de permuta iónica, membranas de permuta iónica com corrente contínua para a

remoção de iões. Uma célula EDI combina as vantagens da permuta iónica e da eletrodialise, enquanto minimiza os problemas associados às duas tecnologias em separado. A pureza do glicerol obtida pode ser superior a 99%.

[0015] Estes factos são descritos de forma a ilustrar o problema técnico resolvido pelas realizações do presente documento.

Descrição Geral

[0016] Um dos objetivos das presentes realizações é fornecer um processo alternativo para a remoção de sais de crude glicerol de forma eficiente e em poucos passos de forma a ser economicamente rentável.

[0017] Embora existam várias técnicas de purificação, disponíveis, que permitem obter glicerol com elevada pureza, partindo de crude glicerol obtido como subproduto da produção de biodiesel, permanece a clara necessidade de desenvolver um método simples e eficiente para remover sais sem limites superiores de concentração. A presente divulgação descreve um processo que permite dar resposta a este problema.

[0018] A presente divulgação permite a purificação do crude glicerol por remoção de sais com concentrações elevadas, de preferência superior a 2% (m/m), mais de preferência superior a 3% (m/m), ainda mais de preferência superior a 5% (m/m); através de cristalização extrativa, usando álcoois secundários e/ou terciários. O crude glicerol usado pode ser um subproduto da produção de biodiesel.

[0019] Os álcoois secundários têm o grupo hidroxilo ligado a um carbono secundário - isto é, um átomo de carbono

que está ligado a apenas dois outros átomos de carbono, como o 2-propanol (isopropanol).

[0020] Os álcoois terciários têm o grupo hidroxilo ligado a um carbono terciário, como por exemplo o 2-metil-2-propanol (terc-butanol), o 2-metil-2-butanol (terc-pentanol, trimetilcarbinolo), ou as suas misturas.

[0021] Diz respeito a um processo alternativo para a dessalinização/ purificação de crude glicerol com um teor de sal superior a 2% (m/m), de preferência superior a 3% (m/m), mais de preferência 5% (m/m), que compreende as seguintes etapas:

misturar o crude glicerol com um álcool secundário, ou terciário, de C3-C10, ou suas misturas;
permitir a formação de duas fases da mistura anterior;
separar as duas fases e rejeitar a fase sólida;

remover os álcoois da fase líquida, em particular por evaporação, e recolher o glicerol obtido

[0022] Numa realização do processo para a dessalinização/purificação do crude glicerol pode ser usado um álcool secundário ou terciário, é de C3-C5, de preferência C4-C5, em particular o álcool secundário/terciário pode ser selecionado de uma lista constituída terc-butanol, terc-pentanol, isopropanol ou suas misturas.

[0023] Numa realização do processo para a dessalinização/purificação do crude glicerol os rácios em massa da mistura crude glicerol/álcool podem variar de 1/9-

2/3 inclusive, de preferência podem variar de 1/5-1/3 inclusive, ainda mais de preferência 1/5-1/4.

[0024] Numa realização do processo para a dessalinização/purificação do crude glicerol a separação das duas fases pode ser efetuada por precipitação, por filtração, por centrifugação ou suas combinações.

[0025] Numa realização do processo para a dessalinização/purificação do crude glicerol os álcoois são recuperados e/ou reciclados, de forma a diminuir o consumo de solventes e o impacto ambiental.

[0026] Numa realização do processo para a dessalinização/purificação do crude glicerol o glicerol obtenível pode ainda ser sujeito a uma posterior purificação, em particular destilação a vácuo.

[0027] Numa realização do processo para a dessalinização/purificação do crude glicerol, este pode ser previamente o crude glicerol a uma pré-evaporação e/ou pré-destilação.

Descrição detalhada

[0028] A presente invenção diz respeito a um novo processo para a purificação do crude glicerol, como o que resulta da produção de biodiesel, com elevados teores de sais inorgânicos, de forma a obter glicerol com baixa concentração de sais. O processo consiste em precipitar os sais e outras impurezas coloradas misturando o crude glicerol com um álcool

secundário (sec), por exemplo o isopropanol (2-propanol ou sec-propanol), ou terciário (terc), como o terc-butanol (2-metil-2-propanol ou t-butanol) ou o terc-pentanol, em proporções entre 1,5 a 9 partes de álcool para 1 parte de crude glicerol (massa/massa), preferencialmente 3/1, idealmente 5/1. No fim da mistura, obtém-se uma fase líquida constituída por glicerol, álcool, e impurezas solúveis nesta solução, e uma fase sólida, constituída por sais inorgânicos e outras impurezas coloradas. Esta fase sólida pode ser facilmente separada da fase líquida por precipitação, filtração ou centrifugação. O álcool pode ser removido da fase líquida por destilação para ser reutilizado, obtendo-se como produto o glicerol purificado, com baixo teor em sais. Este glicerol pode ser utilizado como tal ou ser sujeito a outros processos de purificação, como por exemplo processos de permuta iónica, para elevar ainda mais o seu grau de pureza.

[0029] O presente documento descreve o processo de dessalinização do crude glicerol através da remoção de sais por cristalização extrativa.

[0030] Numa realização, o processo consiste em misturar o crude glicerol com álcoois secundários e/ou terciários para promover a precipitação dos sais. Em resultado, são formadas duas fases: (i) uma fase líquida, na parte superior, constituída por uma mistura de glicerol com álcoois secundários e/ou terciários; (ii) uma fase sólida, na parte inferior, constituída por sais e impurezas coloradas.

[0031] Os álcoois referidos testados na cristalização extrativa terc-butanol, terc-pentanol e isopropanol, possuem propriedades cosmotrópicas ("cosmo-trópico" = criador de ordem). Os agentes cosmotrópicos são potenciadores de pontes

de hidrogénio. Por outras palavras, são organizadores da estrutura da água e de todas as substâncias que podem estabelecer pontes de hidrogénio, como o glicerol. Por outro lado, os sais inorgânicos e os iões livres não podem estabelecer pontes de hidrogénio, e por este motivo precipitam na presença de um agente cosmotrópico.

[0032] Tipicamente, o crude glicerol tem compostos orgânicos voláteis e água. Para remover estes compostos, como álcoois e água, podem ser utilizados processos de destilação/volatilização tanto a baixas pressões como à pressão ambiente. Temperaturas entre 90 e 105°C são suficientes para este propósito sem risco de degradação do glicerol. Este passo é opcional, mas recomendado para aumentar a eficiência da dessalinização. Devido a este facto, para que a dessalinização seja ideal, o número de componentes extras capazes de estabelecer pontes de hidrogénio devem ser mínimos.

[0033] Numa realização, os sais podem ser substancialmente removidos do crude glicerol através da mistura do crude glicerol com um álcool secundário ou terciário, em particular *terc*-butanol (agente cosmotrópico). Depois da adição de *terc*-butanol, a solução torna-se turva e, em poucos segundos, observa-se uma fase sólida no fundo e uma fase líquida no topo. A fase sólida é rica em sais e impurezas coloradas e a fase líquida consiste numa mistura de glicerol dessalinizado e *terc*-butanol. O grau de dessalinização depende da presença de elementos extra com a capacidade de estabelecer pontes de hidrogénio (principalmente água) e na proporção de crude glicerol/*terc*-butanol aplicada.

[0034] Numa realização a separação completa, das fases sólida e líquida, pode ser conseguida por centrifugação, precipitação ou por filtração. Por exemplo, a 1200 rpm é obtida uma separação perfeita em menos de 10 minutos. A fase líquida pode apresentar cor, mas deve ser perfeitamente transparente depois da separação estar completa.

[0035] Numa realização, o glicerol dessalinizado e o álcool, em particular *terc*-butanol podem ser separados por destilação. Por exemplo, uma destilação a vácuo (0,12159 bar) a 70°C é suficiente para remover o *terc*-butanol. O *terc*-butanol recuperado pode ser reutilizado em dessalinizações seguintes.

[0036] Numa realização, o isopropanol (*sec*-álcool) ou o *terc*-pentanol também podem ser usados, como uma alternativa ao *terc*-butanol, mas estas substâncias não são reconhecidas como sendo agentes cosmotrópicos. De facto, para as mesmas condições operacionais, temperatura e razão crude glicerol/álcool, a eficiência de dessalinização com isopropanol é inferior à conseguida usando *terc*-butanol. No entanto, com *terc*-pentanol a eficiência de dessalinização é ligeiramente superior à conseguida com *terc*-butanol. Como se pode observar na tabela 1. Contudo, esta superioridade de dessalinização do *terc*-pentanol face ao *terc*-butanol não se observa quando são aplicadas, apenas, 3 partes de álcool ou menos. Além disso, num crude glicerol muito hidratado, a eficiência de dessalinização do *terc*-pentanol é inferior à do isopropanol para 3 ou menos partes de álcool, porque nestas condições o *terc*-pentanol revela problemas de miscibilidade com o crude glicerol.

[0037] Ao longo da descrição e reivindicações a palavra "compreende" e variações da palavra, não têm intenções de

excluir outras características técnicas, aditivos, componentes, ou passos. Objetos adicionais, vantagens e características da invenção irão tornar-se evidentes para os peritos na técnica após o exame da descrição ou podem ser aprendidos pela prática da invenção. Os seguintes exemplos são fornecidos como forma de ilustração, e não têm a intenção de serem limitativos da presente invenção. Além disso, a presente invenção abrange todas as possíveis combinações de formas de realização particulares ou preferenciais aqui descritas.

Exemplos de realização

[0038] A presente invenção será compreendida de melhor forma depois dos seguintes exemplos, não limitantes, para a dessalinização de crude glicerol.

Exemplo 1

Crude Glicerol 1/5 terc-butanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel

[0039] 2,5 g de crude glicerol (10,5 % (m/m) água, 4,3 % (m/m) sal) e 12,5 g de terc-butanol foram misturados por 1min, num vortex, à temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e terc-butanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min)

da fase superior permitiu separar o terc-butanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 % de água e 0,93 %(m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,089 g de sais, correspondendo a 82% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 2

Crude Glicerol pré destilado 1/5 terc-butanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel pré destilado

[0040] Neste exemplo, o crude glicerol utilizado foi sujeito a um passo de pré destilação: pressão de 0,12159 bar e uma temperatura de 90°C, durante 30 min.

[0041] 2,5 g de crude glicerol (2,3 %(m/m) água, 5,0 %(m/m) sal) e 12,5 g de terc-butanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e terc-butanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o terc-butanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 %(m/m) de água e 0,82 %(m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,107 g de sais, correspondendo a 85% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 3

Crude Glicerol pré evaporado 1/5 terc-butanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel pré evaporado

[0042] Neste exemplo, o crude glicerol utilizado foi sujeito a um passo de pré evaporação numa estufa ventilada (105°C, 24 h).

[0043] 2,5 g de crude glicerol (0,5 %(m/m) água, 5,5 %(m/m) sal) e 12,5 g de terc-butanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e terc-butanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o terc-butanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 %(m/m) de água e 0,85 %(m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,120 g de sais, correspondendo a 86% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 4

Crude Glicerol 1/5 terc-pentanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel

[0044] 2,5 g de crude glicerol (10,5 %(m/m) água, 4,3 %(m/m) sal) e 12,5 g de terc-pentanol foram misturados por 1min, num vortex, à temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e terc-pentanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o terc-pentanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo

continha 0,5 % de água e 0,66 %(m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,093 g de sais, correspondendo a 87% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 5

Crude Glicerol pré destilado 1/5 terc-pentanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel pré destilado

[0045] Neste exemplo, o crude glicerol utilizado foi sujeito a um passo de pré destilação: pressão de 0.12159 bar e uma temperatura de 90°C, durante 30 min.

[0046] 2,5 g de crude glicerol (2,3 %(m/m) água, 5 %(m/m) sal) e 12,5 g de terc-pentanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e terc-pentanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o terc-pentanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 %(m/m) de água e 0,72 %(m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,110 g de sais, correspondendo a 87% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 6

Crude Glicerol pré evaporado 1/5 terc-pentanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel pré evaporado

[0047] Neste exemplo, o crude glicerol utilizado foi sujeito a um passo de pré evaporação numa estufa ventilada (105°C, 24 h).

[0048] 2,5 g de crude glicerol (0,5 %(m/m) água, 5,3 %(m/m) sal) e 12,5 g de terc-pentanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos

após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e terc-pentanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o terc-pentanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 % (m/m) de água e 0,75 % (m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,116 g de sais, correspondendo a 87% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 7

Crude Glicerol 1/5 isopropanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel

[0049] 2,5 g de crude glicerol (10,5 % (m/m) água, 4,3 % (m/m) sal) e 12,5 g de isopropanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e isopropanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o isopropanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 de água e 2,2 % (m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,063 g de sal, correspondendo a 58% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 8

Crude Glicerol pré destilado 1/5 isopropanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel pré destilado

[0050] Neste exemplo, o crude glicerol utilizado foi sujeito a um passo de pré destilação: pressão de 0,12159 bar e uma temperatura de 90°C, durante 30 min.

[0051] 2,5 g de crude glicerol (2,3 %(m/m) água, 5 %(m/m) sal) e 12,5 g de isopropanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e isopropanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o isopropanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 de água e 1,86 %(m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,083 g de sal, correspondendo a 66% de dessalinização do crude glicerol.

Exemplo 9

Crude Glicerol pré evaporado 1/5 isopropanol (m/m)

Crude glicerol da produção de biodiesel pré evaporado

[0052] Neste exemplo, o crude glicerol utilizado foi sujeito a um passo de pré evaporação numa estufa ventilada (105°C, 24 h).

[0053] 2,5 g de crude glicerol (0,5 %(m/m) água, 5,5 %(m/m) sal) e 12,5 g de isopropanol foram misturados por 1min, num vortex, a temperatura ambiente. Alguns segundos após terminar a agitação, verificou-se a formação de duas fases: uma fase líquida, na parte superior (mistura de glicerol e isopropanol) e uma fase sólida, na parte inferior (sais e impurezas coloradas). Para uma separação mais rápida

das fases foi usado um processo de centrifugação (1200 rpm, 10 min). Uma destilação a vácuo (0,12159 bar, 70°C, 30 min) da fase superior permitiu separar o isopropanol do glicerol. O glicerol obtido por este processo continha 0,5 de água e 1,94 % (m/m) de sal. Desta forma, foram removidos 0,095 g de sal, correspondendo a 68% de dessalinização do crude glicerol.

[0054] Tabela 1 - Análise do eficiência da remoção de sal com diferentes álcoois e/ou pré-tratamento do crude glicerol

	Álcool	Matéria-prima Crude glicerol	Rendimento
Exemplo 1	terc-butanol	Produção de biodiesel	82%
Exemplo 2	terc-butanol	Pré-destilado	85%
Exemplo 3	terc-butanol	Pré-evaporado	86%
Exemplo 4	terc- pentanol	Produção de biodiesel	87%
Exemplo 5	terc- pentanol	Pré-destilado	87%
Exemplo 6	terc- pentanol	Pré-evaporado	87%
Exemplo 7	isopropanol	Produção de biodiesel	58%
Exemplo 8	isopropanol	Pré-destilado	66%
Exemplo 9	isopropanol	Pré-evaporado	68%

[0055] Os exemplos de realização mostram claramente um aumento da dessalinização/purificação do crude glicerol quando são utilizados álcoois secundários e/ou terciários, de preferência álcoois terciários. Pode ainda observar-se o aumento do rendimento do processo de dessalinização/purificação do crude glicerol com a sujeição de crude glicerol a tratamentos prévios.

[0056] As realizações atrás descritas são combináveis entre si.

[0057] A presente invenção não é, naturalmente, de modo algum restrita às realizações descritas neste documento e uma pessoa com conhecimentos médios da área poderá prever muitas possibilidades de modificação da mesma e de substituições de características técnicas por outras equivalentes, dependendo dos requisitos de cada situação, tal como definido nas reivindicações anexas.

[0058] As seguintes reivindicações definem adicionalmente realizações preferenciais.

Porto, 16 de junho de 2016

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1. Processo para a purificação de crude glicerol com um teor de sal superior a 2% (m/m) que compreende as seguintes etapas:
 - misturar o crude glicerol com um álcool secundário, ou terciário, de C3-C10, ou suas misturas;
 - permitir a formação de duas fases da mistura anterior;
 - separar as duas fases e rejeitar a fase sólida;
 - remover os álcoois da fase líquida, em particular por evaporação, e recolher o glicerol obtido.
2. Processo de acordo com a reivindicação anterior em que o álcool secundário, ou terciário, é de C3-C5.
3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o referido álcool secundário, ou terciário, é selecionado de uma lista constituída por: terc-butanol, terc-pentanol, isopropanol, ou suas misturas.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que os rácios em massa de crude glicerol/álcool são 1/9-2/3 inclusive.
5. Processo de acordo com a reivindicação anterior em que os rácios em massa de crude glicerol/álcool são 1/5-1/3 inclusive, de preferência substancialmente 1/5.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que a separação das duas fases é por

precipitação, por filtração, por centrifugação ou suas combinações.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores que compreende recuperar e/ou reciclar os álcoois removidos.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o teor de sal do crude glicerol é superior 3 % (m/m).
9. Processo de acordo com a reivindicação anterior em que o teor de sal do crude glicerol é superior 5 % (m/m).
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores que compreende sujeitar o glicerol obtido a uma posterior purificação, em particular por destilação a vácuo.
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores que compreende sujeitar previamente o crude glicerol a uma pré-evaporação e/ou pré-destilação.

Porto, 16 de junho de 2016